

SÉRIE A, N° 1693

N° D'ORDRE :

2559

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean BUREAU

Ingénieur I. C. N.

Ingénieur-Chimiste à la Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA
PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS DES NITRITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mars 1937** devant la Commission d'examen.

24 AVR 1937

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

L. HACKSPILL..... } *Examineurs.*
G. RIBAUD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

ERRATA

PAGE 6 - 9^e ligne - au lieu de : **Nitrate**, lire : **Nitrite**.

PAGE 15 - 1^e ligne - au lieu de : **N/50**, lire : **M/50**.

PAGE 25 - TABLEAU III - au lieu de $\frac{100 \text{ de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$, lire :

$$\frac{100 \text{ N de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$$

PAGE 26 - TABLEAU IV - Même correction qu'au Tableau III.

PAGE 34 - 5^e ligne - au lieu de : Tableau N° VIII, lire Tableau N° VI.

PAGE 38 - 27^e ligne - au lieu de : **2 N³ O³**, lire : **2 N² O³**.

PAGE 75 - 12^e ligne - au lieu de **glucine**, lire : **glucinium**.

PAGE 88 - 21^e ligne - au lieu de **(NO²)² Ca, H²O**, lire **(NO²)² Ca,
4 H² O**.

PAGE 94 - 27^e ligne - au lieu de **N + O² + Aq**, lire : **N + O₂ +
H + Aq**.

PAGE 94 - dernière ligne - au lieu de : **85,06** calories, lire : **85.36** calories.

SÉRIE A, N° 1693

N° D'ORDRE :

2559

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean BUREAU

Ingénieur I. C. N.

Ingénieur-Chimiste à la Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA
PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS DES NITRITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mars 1937** devant la Commission d'examen.

24 AVR 1937

MM. GEORGES URBAIN... *Président.*

L. HACKSPILL..... }
G. RIBAUD. } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen ... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.	GUILLET.	JANET.
A. FERNBACH.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
A. LEDUC.	FREUNDLER.	MARCHIS.
Émile PICARD.	AUGER.	VESSIOT.
Rémy PERRIER.	BLAISE.	PORTIER.
Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY....	Physiologie comparée.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	P. JOB.....	Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	CROZE.....	Recherches physiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA FEMME

Témoignage de tendre affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS DES NITRITES

(NH⁺, Li, Na, K, Cu, Ag, Gl, Mg, Ca,
Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb.)

Par M. JEAN BUREAU

INTRODUCTION (1)

Il y a plus d'un siècle, Fischer (1) employant le nitrite de potassium, indiquait la méthode, aujourd'hui classique, de séparation du nickel et du cobalt par formation de cobaltinitrite de potassium. Il n'existait à cette époque, qu'un travail fragmentaire sur les nitrites : celui de Hess (2). Encore n'était-on pas unanime sur la composition de ces corps ; Fischer, conscient d'avoir commis une erreur sur la constitution de son cobaltinitrite, faisait paraître (3) dix-huit années plus tard, les résultats d'essai de préparation systématique des nitrites par calcination des nitrates et décrivait les principales propriétés des nitrites alcalins obtenus. Il fut suivi par de nombreux chercheurs dont Lang (4), Hampe (5), Feldhaus (6). Par la suite Persoz (7), Chapman (8),

(1) Nous ne faisons pas mention dans cette introduction de tous les chercheurs qui se sont intéressés aux nitrites ; la littérature sur le sujet est extrêmement abondante, nous ne citons que ce qui est nécessaire à notre exposé.

Schwartz (9) indiquaient de nouvelles méthodes de préparation par réduction des nitrates. Etard donnait (10) en 1877 la méthode de préparation par réduction à l'aide de composés sulfurés. En 1899, Divers (11) indiquait la possibilité de préparer les nitrites à partir des oxydes de l'azote ; mais bientôt, devant les difficultés d'obtenir ceux-ci au stade d'oxydation nécessaire, Rammelsberg (12), Arndt (13), Vogel (14), Ray (15) préféraient revenir aux méthodes de préparation par double décomposition. Jusqu'à cette époque les propriétés attribuées aux corps variaient avec l'expérimentateur et l'ensemble des travaux des chercheurs formait un faisceau de faits contradictoires, entre lesquels il était malaisé de discerner les véritables propriétés des nitrites.

Au début du vingtième siècle, on ne rencontre que des déterminations fragmentaires qui suivent les progrès et les développements successifs des techniques physico-chimiques (conductibilité, chaleur de formation, mobilité, cryoscopie) ou bien encore, les chercheurs attirés par les propriétés des complexes inorganiques délaissent les propriétés propres des nitrites ; pendant ce temps les chimistes organiciens qui avaient mis rapidement en évidence les caractères des nitrites alcoylés exploraient inlassablement le vaste chapitre des composés diazoïques.

Il faut arriver à 1914 pour trouver un premier travail d'ensemble se donnant pour but de relier et de confronter les premiers travaux sur les nitrites ; on le doit à Marcel Oswald (16) que nous citerons fréquemment au cours de cette thèse. Enfin, une thèse de Clément Duval (17) orientée plus spécialement vers la chimie des cobaltiammines apporte une méthode générale de préparation des nitrites, qui a permis d'obtenir les nitrites de cobalt et de nickel, jusque-là non encore isolés.

Les industries nées des progrès réalisés avant et pendant la guerre mondiale sur la formation des oxydes de l'azote, les problèmes qui en ont découlé, ont remis en évidence la

nécessité d'une connaissance exacte des propriétés des nitrites. Or le Traité de chimie minérale de Pascal signale encore de fortes divergences numériques sur les points de fusion, sur les compositions et les températures eutectiques ou péritectiques des systèmes eau-nitrite. Ces désaccords laissent à penser que la chimie des nitrites n'a pas encore été précisée de façon approfondie par les expérimentateurs pour en attendre une mise au point satisfaisante.

Nous nous efforçons dans le présent mémoire d'apporter notre contribution à cette tâche : nous ne pensons pas borner là notre effort et nous espérons, dans la suite, avoir l'occasion de compléter ces premières observations.

Toutes les manipulations relatives à ce travail ont été exécutées dans les laboratoires de recherches de la Société de Saint-Gobain.

Notre chef de service, M. Sanfourche, auquel nous devons initialement l'idée de cette thèse, nous a fait bénéficier de sa grande expérience et a bien voulu nous aider de ses conseils éclairés. Qu'il veuille bien accepter nos affectueux remerciements et l'expression de notre déférent attachement.

M. Lavaste, Directeur Général des Produits Chimiques, a bien voulu nous autoriser à poursuivre ces études parallèlement à nos occupations régulières et à publier les résultats d'ordre scientifique que nous avons obtenus. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

..

L'exposé du résultat de nos recherches comprendra trois parties :

Dans la première nous traiterons des méthodes analytiques. Nous examinerons l'analyse des nitrites ou de leurs solutions en mélange avec des nitrates. Nous développerons

ensuite ce qui a trait à l'analyse des vapeurs nitreuses que nous avons employées le plus fréquemment pour préparer les nitrites étudiés.

Dans la deuxième partie nous examinerons la possibilité de préparation des nitrites des premier et deuxième groupes de la classification périodique à partir des oxydes de l'azote.

Dans la troisième partie, nous étudierons quelques propriétés physico-chimiques des nitrites ainsi préparés.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES D'ANALYSE EMPLOYÉES DANS CETTE ÉTUDE

On est frappé à la lecture des mémoires, par le fait suivant : les premiers chimistes ayant étudié les nitrites, qui recherchaient surtout les méthodes nouvelles ou plus commodés de préparation, se sont astreints à l'analyse de leurs produits. Puis peu à peu les auteurs postérieurs évitent les difficultés de séparation des corps en admettant que la double décomposition entre nitrite d'argent et chlorure du sel dont on veut préparer le nitrite laisse toujours une solution de nitrite pur. C'est admettre implicitement que les nitrites sont des corps inaltérables, alors que dès les premières recherches on s'est aperçu de leur instabilité relative.

Dès lors, il était bon de se donner des recoupements et de déterminer le même élément par des méthodes analytiques différentes. Nous sommes arrivés ainsi à discerner les méthodes apportant une grande précision de celles moins satisfaisantes qui sont pourtant demeurées dans la pratique.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSES RELATIVES AUX NITRITES, NITRATES, ET A LEUR MÉLANGE

§ 1. — Recherches qualitatives.

Il est utile de posséder une méthode qualitative de détermination de petites quantités de nitrates dans un nitrite ainsi que de nitrite dans un nitrate. Cette dernière recherche est

excessivement simple et l'on emploie soit la réaction de l'acide nitreux sur l'iodure de potassium après acidification par l'acide acétique, soit la propriété de diazotation de l'acide nitreux donnant par copulation du diazoïque avec un excès de corps réagissant, phénol ou amine, un corps fortement coloré ou fluorescent.

1^{er} exemple. — A une solution diluée de naphthionate on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, puis la solution présumée contenir du nitrate, on rend alcalin et on obtient une couleur rouge (Vaubel, 39).

2^e exemple. — Les solutions formique ou acétique de rouge de Magdala présentent une fluorescence rouge qui disparaît pour faire place à une solution bleue, par addition d'un nitrite (Eichler, 40). Malheureusement cette réaction n'a pas lieu en présence de nitrate.

Mais si l'on veut rechercher des traces de nitrate dans le nitrite on constate qu'il n'existe pas de méthode qualitative de détection. Bettencourt et Barreto (41) ont indiqué une méthode utilisant l'emploi de benzidine, puis de beta-naphthol. Mais pour déceler du nitrate ou de l'acide nitrique, il faut d'abord détruire l'acide nitreux, par l'urée, puis réduire le nitrate en nitrite par le cuivre, en présence d'acide, et rechercher le nitrite formé. Ces méthodes et leurs analogues présentent l'inconvénient grave de comporter une destruction de nitrite qu'on n'est jamais certain de réaliser intégralement sans donner naissance à des traces d'acide nitrique que l'on croira à tort préexistant. Cette objection est spécialement méritée par la méthode de Ware (42) qui emploie l'orthocrésol comme agent spécifique pour la recherche des nitrates. Cette réaction n'a lieu qu'en présence de nitrite, ce qui est précisément le cas qui nous intéresse, mais on ne saurait comme l'indique l'auteur placer dans un mortier de verre, 1 g. de la substance à essayer, 0 g. 05 de crésol, et 0 g. 2 de nitrite de sodium en milieu chlorhydrique concentré sans former de l'acide nitrique provenant de l'hydrolyse de

l'acide nitreux. Dans ces conditions, la teinte dichroïque attendue cesse d'être caractéristique.

Conclusion. — La recherche qualitative de petites quantités de nitrite dans le nitrate est possible; la recherche de petites quantités de nitrate dans le nitrite n'a pas jusqu'ici été couronnée de succès. On doit s'adresser aux méthodes quantitatives qui sont toujours dans ce cas des méthodes d'analyse indirecte.

§ 2. — Déterminations quantitatives.

On a proposé pour le dosage des ions nitreux et nitrique pris isolément de nombreuses méthodes. Le fait que nous traitons ici le plus souvent des mélanges nitrite-nitrate nous a fait exclure de ce mémoire la vérification des méthodes analytiques que l'on savait inapplicables en présence des deux ions.

A ce groupe appartiennent : 1° la réduction au sel d'ammonium en milieu acidé, 2° la volatilisation de l'acide nitrique par voie sèche.

Un deuxième groupe de méthodes a été écarté soit parce qu'elles sont relativement longues ou incommodes, soit parce qu'elles exigent une destruction préalable de l'ion nitreux. Ce sont : pour l'ion nitreux, 3° les dosages basés sur une réaction de diazotation, 4° la méthode employant l'acide iodhydrique, décrite par Dienert (47). Pour l'ion nitrique : 5° le dosage pondéral à l'état de nitrate de nitron (Busch), à l'état de nitrate de cinchonamine ou à l'aide d' α dinaphtométhylamine d'après Konek (45).

Nous examinerons donc pour les nitrites :

α) L'oxydation par le permanganate, le bichromate, le bromate.

Pour les nitrites ou les nitrates, ou leur mélange :

β) La transformation de l'azote en nitrosyle (nitromètre

de Lunge, mesure d'après la technique Schløesing-Grandeau, méthode de Pelouze).

γ) La réduction de l'acide nitreux ou nitrique en ammoniacque effectuée en milieu alcalin.

α) *Dosage des nitrites seuls par oxydation.* — L'oxydation est faite en milieu acide par le permanganate : c'est la méthode classique de Lunge qui donne des résultats parfaitement fidèles à condition de faire tomber la solution diluée de nitrite (5 g. par litre) goutte à goutte dans le permanganate sulfurique N/10 porté à 40°. Vers la fin du dosage, pour observer nettement la disparition de la coloration rose, il convient de ralentir le dosage et d'attendre trois minutes avant addition ultérieure de liqueur à titrer. Raymond D. Cool et John N. Yœ (46) ont chiffré les erreurs que l'on peut commettre en appliquant la méthode de Lunge sans observer les précautions précédentes.

Si l'on a un grand nombre de déterminations d'azote nitreux à effectuer, on peut opérer par titrage en retour du permanganate : on ajoute la liqueur de nitrite à titrer, quelques grammes de carbonate de soude, on porte 1 heure au bain-marie. Après être revenu en milieu acide on titre le permanganate restant par l'acide oxalique ou par iodométrie.

Cette façon d'opérer nous a toujours donné des chiffres concordants : ce serait la seule à employer si la liqueur initiale contenait des fluorures.

L'acide oxalique peut être remplacé par une solution d'eau oxygénée titrée, additionnée d'une solution sulfurique normale. La liqueur titrée ainsi obtenue est plus stable que les solutions de sulfate ferreux ammoniacal ou d'acide oxalique titrées qui présentent des variations sensibles dans l'espace d'une semaine.

Au lieu de permanganate on peut employer comme liqueur oxydante une solution de bichromate. Le titrage sera toujours fait en retour par iodométrie car la détermination de la fin de réaction directe est impossible à saisir.

A la solution de bichromate on peut encore substituer le bromate de potassium en solution chlorhydrique; l'excès de bromate est déterminé par voie iodométrique.

§) *Dosage des nitrites ou des nitrates ou de leur mélange. Transformation de l'azote nitreux ou nitrique en nitrosyle.*

1° *Par le nitromètre de Lunge.* — Cette méthode ne donne de résultats corrects qu'à la condition d'employer de l'acide sulfurique 90 o/o. Alors les pertes de NO dans le nitromètre correspondent à la solubilité du gaz dans l'acide sulfurique. Pour les autres concentrations les réactions secondaires (formation de N^2O , N^2 , SO^2) l'emportent sur le phénomène de solubilité et la détermination exacte du volume de nitrosyle subit une légère altération.

Appliquée aux nitrites, la méthode de Lunge exige un rinçage à l'eau de l'entonnoir de dissolution du sel avant toute addition de sulfurique qui provoquerait des pertes notables en nitrosyle. La concentration finale de l'acide contenu dans le nitromètre peut s'éloigner beaucoup de 90 o o : la correction de solubilité de NO devient incertaine.

Les impuretés d'un nitrite, carbonate ou bicarbonate, apportent dans la lecture du volume une cause d'erreur supplémentaire, le gaz carbonique dégagé venant s'ajouter au volume réel de nitrosyle dégagé.

2° *Par la technique de Schlæsing-Grandeau.* — Nous avons eu fréquemment l'occasion de vérifier analytiquement que le gaz dégagé dans cette manipulation est du nitrosyle à 99 o/o. L'équation principale de décomposition est accompagnée de réactions secondaires libérant N^2O de manière irrégulière; le nitrosyle est soluble dans le chlorure ferreux chlorhydrique et la combinaison possède une tension de dissociation qui limite la décomposition. La tension de vapeur du liquide sur lequel est lu le volume du gaz est considérable et variable d'une expérience à l'autre.

La méthode n'a donc qu'une valeur de mesure comparative.

On peut l'employer pour l'analyse des nitrites en observant des précautions lors de la mise en contact avec la solution acide. La présence de carbonate ou de bicarbonate dans le nitrite n'introduit pas de différence sensible sur le volume observé.

3° *Par la méthode de Pelouze.* — Cette méthode exige pour son exécution correcte des précautions qui la rendent longue (atmosphère de CO^2 ou N privée d'oxygène). En outre l'addition de nitrite dans un sel ferreux acide se faisant difficilement sans perte, nous avons abandonné cette méthode.

γ) *Réduction en ammoniacque en milieu alcalin.* — Le principe de la réduction est connu depuis longtemps : Devarda (43) a exposé sa méthode il y a presque un demi-siècle et il faut sans doute attribuer à la difficulté de se procurer un alliage possédant des qualités régulières, la lenteur avec laquelle cette méthode a pénétré dans les laboratoires. Aussi ne doit-on pas être surpris qu'on ait tenté d'employer tout d'abord des réducteurs plus simples comme le zinc, l'aluminium ou même le magnésium, mais l'action de ces métaux est très lente. Sussuma Migamoto (49) a proposé l'hydroxyde ferreux ; Arnd (50) a préconisé l'alliage Cu-Zn ou Cu-Mg en présence de chlorure de magnésium, mais aucun de ces corps ne présente la rapidité d'action de l'alliage Devarda.

Knecht (44) employant le chlorure titaneux a cru pouvoir réduire instantanément les nitrates ou les nitrites dissous en ammoniacque : nous n'avons jamais obtenu que des réductions incomplètes et très irrégulières ; de plus, la distillation de l'ammoniac est rendue très difficile en raison des violents soubresauts que provoque le dépôt d'acide métatitanique sur les parois des fioles chauffées.

Examinons de manière détaillée la méthode Devarda. Si la solution à titrer contient un nitrite, il est essentiel de le transformer en nitrate par une oxydation préalable, soit par

le permanganate, ce qui donne le titre du nitrite, soit par l'eau oxygénée dont on aura soin de détruire l'excès après retour en milieu alcalin afin de ne pas consommer une quantité exagérée d'alliage. La réduction directe d'un nitrite par la méthode Devarda conduit à des chiffres forts divergents et toujours erronés par défaut : le mélange alcalin et l'alliage s'échauffent suffisamment pendant leur premier contact pour que le nitrite d'ammonium formé intermédiairement subisse une décomposition d'allure capricieuse.

On notera que l'emploi d'eau oxygénée pour l'oxydation préliminaire du nitrite peut être une cause d'erreur inattendue dans le dosage d'azote total ; certaines eaux oxygénées sont stabilisées par des produits quinoléiques qui partiront par distillation en milieu alcalin, il est alors prudent de déterminer la correction à introduire de ce fait par un essai à blanc.

Il est nécessaire également que la réduction se fasse sans emballement qui pourrait amener une mauvaise réduction et provoquer des entraînements vésiculaires du liquide alcalin dans l'appareil distillatoire Vigreux. On ne craint pas ces emballements préjudiciables à une bonne absorption de l'ammoniac par l'acide titré, si on emploie une soude dont la densité après dilution par le liquide à réduire est inférieure à 1,33. Si la soude employée conduit à une densité plus faible que 1,3 la distillation et la réduction peuvent se prolonger exagérément et il vaut mieux, dans ce cas, échauffer préalablement le liquide à réduire.

On évite l'entraînement vésiculaire de soude en substituant à celle-ci de la magnésie permettant également la détermination séparée sur un même échantillon de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique. Mais comme nous entreprendrons souvent la détermination de l'azote total sur un liquide fortement acide, nous serions conduits à procéder à des additions volumineuses de magnésie au ballon de distillation.

Signalons que l'alliage Devarda, qui doit présenter une finesse de 98 o/o au tamis 100, contient fréquemment un peu d'azoture d'aluminium. Il est nécessaire de tenir compte de l'azote apporté par l'alliage, de même que de celui que peut apporter la soude de neutralisation ou d'alcalinisation, lorsqu'on emploie des quantités importantes de ces corps, par exemple dans le dosage de l'azote total d'un acide sulfonitieux. La proportion habituelle de 5 g. d'alliage par gramme de nitrate s'est montrée suffisante avec l'alliage précité. Mais si l'alliage est plus grossier, il faut augmenter la proportion employée et surtout pour les alliages d'origine française, il est nécessaire d'ajouter au flacon de distillation 5 cm³ d'alcool à 95°, dont le but est non seulement d'éviter les mousses, comme on l'écrit ordinairement, mais encore de modifier la constante capillaire du liquide, ce qui évite à l'alliage de flotter à la surface du liquide sans régulariser les portions inférieures de celui-ci. La réduction s'effectue rapidement en 20 minutes, temps au bout duquel on pourra commencer à chauffer le liquide, d'abord modérément, puis progressivement jusqu'à l'ébullition. La fin de la distillation, qui ne dure pas plus de trois quarts d'heure, peut être observée à l'aide d'une goutte de réactif de Nessler. On voit que le pouvoir réducteur de l'alliage Devarda permet de travailler plus rapidement encore que ne l'a indiqué récemment Cattelain (51). Au reste les chiffres ci-dessous nous fixent quant à la valeur relative des méthodes mises en œuvre sur des produits secs et purifiés par recristallisation.

Exemple I : *Dosage d'un nitrate de potassium recristallisé.* — Trouvé o/o : par le nitromètre de Lunge : 99,1 et 99,2 ; par le procédé Schløsing-Grandeau : 98,9 et 98,6 ; par le Devarda : 99,6 et 99,7 o/o.

Exemple II : *Analyse d'un nitrite contenant NO²Na :* 97,8 o/o — CO³Na² : 1,95 o/o.

Azote nitreux calculé o/o : 19,88 o/o. Trouvé o/o : par le permanganate : 19,88 ; par Schløsing : 19,88 ; par le nitro-

mètre de Lunge : 19,92 ; par le Devarda sans oxydation préalable : 17,6, 18,5, 18,95 ; par le Devarda après oxydation à l'eau oxygénée : 19,8 o/o.

§ 3. — Dosage des impuretés dans les nitrites.

Dosage de l'ion chlorhydrique. — On emploie la méthode de Volhard qui évite une destruction préalable du nitrite ; l'acidification nitrique doit être modérée afin d'éviter la coloration brunâtre du sulfocyanure par les produits nitreux.

Dosage de l'alcali libre en l'absence d'alcali carbonaté. — Ce dosage s'exécute à l'aide d'acide oxalique N/10 en présence de phénolphtaléine. L'acide oxalique ayant même constante d'affinité que l'acide nitreux, on obtient des virages très nets.

Dosage du carbonate ou du bicarbonate. — La présence de gaz carbonique libre ou combiné dans une solution de nitrite modifie profondément le pH d'où la difficulté d'emploi des indicateurs colorés dans les dosages acidimétriques. Ex. : à une solution neutre de nitrite de sodium, on ajoute de la phénolphtaléine puis du carbonate de sodium N/10 ; il faut ajouter plusieurs dixièmes de centimètre cube avant de faire virer au rose la phénolphtaléine.

Les virages du rouge de méthyle ou de l'acide rosolique observés par addition d'acide à une solution de nitrite bicarbonaté sont progressifs et incertains.

Par suite, pour une détermination précise de l'acide carbonique il faut revenir à la méthode de séparation directe de l'acide carbonique à l'aide de chlorure de baryum ammoniacal.

Dosage de l'alcali libre et carbonaté. — Une première méthode consiste à faire l'analyse indirecte suivante : on titre l'azote nitreux et nitrique. D'autre part on dose l'alcali total par transformation en sulfate alcalin. On peut alors

obtenir par différence entre l'alcali total et l'alcali combiné à l'azote, l'alcali libre ou carbonaté.

Dans la saturation d'un carbonate alcalin par les vapeurs nitreuses il est utile de suivre la progression de la neutralisation en opérant rapidement, aussi la méthode précédente est-elle modifiable comme suit : on titre sur la liqueur carbonate + nitrite, l'azote nitreux par le permanganate à la manière habituelle. Sur une autre partie, on dose l'alcalinité totale de la manière suivante : à la solution on ajoute 20 cm³ d'alcool méthylique neutre puis 50 cm³ d'acide sulfurique N/3 environ mais exactement titré. Il se fait déjà à froid le nitrite de méthyle qu'on chasse par ébullition de 10 minutes. On refroidit, titre l'excès d'acide par la soude en présence de méthylorange.

En retranchant de l'acide, trouvé en retour, l'acidité correspondant à la mise en liberté de l'acide nitreux donnée par le permanganate, on obtient l'acidité qui a été saturée par l'alcali libre et carbonaté.

Exemple :

CO ³ Na ² introduit = 0 g. 163	CO ³ Na ² retrouvé = 0 g. 161
NO ² Na introduit = 0 g. 359	NO ² Na retrouvé = 0 g. 359

Comme dans toutes les analyses indirectes, ce dosage perd sa précision lorsque la proportion d'un des composants devient très grande ou très petite par rapport à l'autre.

Recherche et dosage d'hyponitrite dans les nitrites. — Cette recherche est spéciale au mode de préparation générale adopté pour les nitrites. A la solution de nitrite alcalin on ajoute à froid du permanganate : les nitrites purs transforment à la longue la coloration rose du permanganate en coloration verte du manganate ; s'il y a un hyponitrite la réduction du permanganate est immédiate et il se fait un précipité brun d'oxyde de manganèse.

La méthode peut servir au dosage : à la solution de nitrite rendue alcaline par 20 cm³ NaOH N/1, on ajoute

20 cm³ MnO⁴K N/50 dont on a établi la correspondance avec une liqueur d'arsénite de soude N/10. On chauffe vers 40° et on titre en retour le permanganate par l'arsénite jusqu'à ce que la coloration verte qui surmonte le précipité brun ait disparu. On admet que l'oxygène agit suivant l'équation :



Nous avons vérifié que cette réaction n'est qu'une réaction principale de l'oxydation, ce qui est conforme aux indications de L. Cambi (68). Nous avons négligé les réactions secondaires car, étant donnée la faible proportion d'hyponitrite existant dans nos échantillons particuliers, la réaction principale conduit à une connaissance suffisante de la proportion d'impureté.

CHAPITRE II

ÉTUDE ANALYTIQUE DES VAPEURS NITREUSES EN COURS D'OXYDATION

Ce problème possède une importance qui déborde beaucoup l'application restreinte que nous en avons faite dans les préparations des nitrites par action des vapeurs nitreuses sur les alcalis. Nous le traiterons en détail.

Le problème s'énonce très simplement :

Les oxydes de l'azote provenant de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, circulant dans une conduite où ils poursuivent leur oxydation, on cherche à déterminer quel est, en un point donné, leur taux d'oxydation instantané, qu'on définit par le rapport :

$$R = \frac{\text{Azote de NO}^2}{\text{Azote de NO} + \text{Azote de NO}^2} \times 100$$

en convenant d'exprimer toutes les mesures en azote et en séparant en ses composants la petite quantité de N^2O^3 réellement existante. En même temps cette détermination doit donner, si possible sur la même prise, la teneur totale par mètre cube des oxydes de l'azote, que nous exprimerons toujours en grammes d'acide nitrique par mètre cube.

Le problème a déjà reçu des solutions, soit qu'on emploie l'absorption alcaline, soit qu'on utilise l'absorption sulfurique, mais on ne possède pas d'étude systématique de la question sur des gaz provenant de l'oxydation catalytique de NH^3 .

La difficulté expérimentale de cette étude réside en ce que le résultat trouvé peut dépendre de la nature de l'absorbant, de l'efficacité du système absorbant qui possède un certain rendement fonction de la forme de l'absorbeur et de la vitesse de passage des gaz à travers l'absorbant, de la concentration des gaz à absorber et de l'état actuel et réel de l'oxydation de ceux-ci, ainsi que de leur température. On retrouve dans cette énumération les facteurs qui régissent la cinétique de l'oxydation du nitrosyle par l'air. Il est bien évident qu'une étude complète de ces phénomènes pour toutes les températures, toutes les concentrations initiales, tous les états d'oxydation initiaux, tous les absorbants ou absorbeurs, serait un travail hors de proportion avec les applications que l'on pourrait en tirer. Il se trouve heureusement que sur les installations industrielles, et même sur l'installation d'études que nous décrivons plus loin, les taux d'oxydation et les concentrations se trouvent répartis en groupes caractéristiques qui simplifient la question.

Nous nous sommes arrêté à l'appareillage suivant, avec lequel nous avons réalisé toutes les études de ce chapitre :

On monte à la suite, en raccordant les extrémités bout à bout par du caoutchouc, un laveur Maquenne modifié, un barboteur Clœz, un ballon d'aspiration tenant le vide; celui-ci est bouché par une fermeture à travers laquelle

passé un thermomètre, un premier tube robinet relié à un manomètre à mercure, un deuxième tube à robinet ayant reçu deux encoches, diamétralement opposées sur $1/8$ de tour, pour permettre un réglage modéré de l'aspiration. Le Maquenne et le Clœz reçoivent le liquide absorbant, le ballon d'aspiration sert de déplaceur de gaz, en même temps qu'il capte la fraction de gaz qui a échappé à l'absorption. Le thermomètre et le manomètre permettent de connaître le volume de queue aspiré.

On constate en plaçant un débitmètre sur le système d'aspiration, que la vitesse d'aspiration pour une position donnée du robinet demeure pratiquement constante si elle n'est pas trop grande, tant que la dépression n'a pas atteint la moitié de sa valeur initiale. On peut donc repérer à l'avance la position du robinet par rapport à un index circulaire, pour laquelle on aura un débit de 1-2-3 litres par minute. Pour une mesure exacte, on repère à l'aide d'un compteur à secondes, le temps qui s'écoule entre l'ouverture et la fermeture du robinet, le volume aspiré pendant ce temps étant déduit des lectures correspondantes de température et de pression, et du volume du ballon préalablement déterminé par remplissage d'eau et pesée.

Le choix du volume de ce ballon est réglé par la teneur en oxydes d'azote par mètre cube. Pour les teneurs élevées c'est-à-dire 160 g. d'acide nitrique et au-dessus par mètre cube on aspire le gaz à débit constant à l'aide d'un ballon de 12 l. Pour les teneurs intermédiaires en oxyde d'azote (70 à 80 g. par m^3) on aspire à vitesse constante à l'aide d'un ballon de 20 l. Pour les basses teneurs en oxyde d'azote, soit 9 g. par mètre cube où l'évolution de l'oxydation se poursuit plus lentement, on peut substituer à la vitesse absolue d'aspiration, la vitesse moyenne de manière à utiliser 80 à 90 o/o de la capacité du ballon d'aspiration et à capter le plus possible de composés sur lesquels roule l'analyse. On utilisera dans ce cas un ballon d'une trentaine de

litres. Il convient de remarquer que la valeur du volume aspiré est réglée non seulement par un souci d'opérer à vitesse constante, mais encore de ramasser dans le liquide réactif une quantité d'oxydes d'azote qui permette pour la suite des dosages, une détermination empreinte de sensibilité.

Nous avons pris pour établir les tableaux qui suivent, comme source de vapeurs nitreuses :

1° des mélanges d'oxydes d'azote dont l'évolution est terminée. Ils sont obtenus en comprimant dans un ballon réservoir de 30 l., préalablement rempli d'un gaz inerte, un volume mesuré de nitrosyle préparé soit au nitromètre, soit par la méthode Schlœsing, puis un volume calculé d'air. Cette méthode, excellente pour des expériences comparatives d'aspiration simultanée, ne permet pas une détermination rigoureuse de la vitesse d'aspiration sur le réservoir, puisque la pression motrice totale varie rapidement. De plus, le travail en dépression sur le ballon réservoir augmente les chances de perturbations par rentrée d'air ;

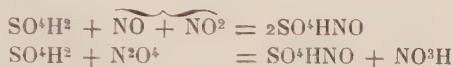
2° à l'aide de la petite installation d'oxydation catalytique de l'ammoniac que nous décrivons plus loin, nous pouvons disposer d'un circuit gazeux qu'il nous est loisible d'allonger à volonté ou dont on peut modifier la composition en des points déterminés soit par barbotage dans des liquides, soit par introduction supplémentaire d'air ou de gaz inerte .

3° Nous avons également utilisé comme source de vapeurs nitreuses des points fixes de canalisation d'atelier, l'étude des appareils industriels nous ayant montré qu'en régime stable, on peut repérer presque à coup sûr, la position des tranches de gaz ayant un taux d'oxydation déterminé ⁽¹⁾.

(1) A l'aide d'une réalisation particulière de la méthode d'absorption sulfurique, notre collègue M. J. BRAVARD a mis en évidence cette propriété sur le circuit gazeux des chambres de plomb. Nous profitons de la publication de ce mémoire pour remercier MM. BRAVARD, CARLIER et SERRE du cordial accueil qu'ils nous ont réservé pendant notre séjour à l'usine d'Aubervilliers.

§ 1. — La méthode sulfurique d'absorption
des vapeurs nitreuses.

Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique de $D = 1,863$ (66° Baumé), l'absorption des vapeurs nitreuses se produit suivant les équations classiques :



Le laveur Maquenne ayant une capacité de 60 cm^3 est pourvu d'une provision de 40 cm^3 d'acide sulfurique à 66° Baumé. Le barboteur Cloez de même capacité reçoit 25 cm^3 du même acide. Les deux barboteurs sont tarés avant et après remplissage et avant et après aspiration des gaz. On obtient alors une bonne sensibilité dans la détermination de l'azote réducteur et de l'azote total en réglant le volume aspiré de manière à ne pas dépasser pour le barboteur Maquenne une augmentation de poids supérieure à 1 g . La détermination de l'azote réducteur est faite au permanganate, en employant une pipette de Lunge qui permet la pesée de l'acide sulfurique nitreux à titrer. La même prise neutralisée par la soude et convenablement refroidie sert au dosage de l'azote total par emploi de l'alliage Devarda. D'après les équations rappelées plus haut, on voit que le barboteur Cloez sert à la fois de témoin du bon fonctionnement du barboteur Maquenne et d'indicateur quant aux proportions relatives de nitrosyle et d'azotyle dans les gaz, du moins pour les atmosphères concentrées. S'il y a un excès de nitrosyle, l'azote du nitrosyle est égal à l'azote de l'azotyle et l'augmentation de poids au barboteur Cloez n'est que de 3 ou 4 mg . S'il y a un excès d'azotyle, on trouve que l'azote du nitrosyle est inférieur à 1 mg . et l'augmentation du poids du Cloez atteint au moins 8 à 10 mg . Le gaz passé dans le ballon d'aspiration est titré acidimétriquement après

oxydation par l'eau oxygénée neutre en présence de rouge de méthyle.

Il ne faut pas oublier que pendant l'absorption les gaz poursuivent leur oxydation dans le sein des bulles de barbotage. On a intérêt, *a priori*, à faire circuler les gaz le plus rapidement possible à condition que le barboteur Maquenne et au besoin le Cloez ne laissent passer dans le ballon qu'une seule espèce de gaz : NO se transformant en NO_2 . Il devient donc capital pour la mise sur pied de la méthode d'analyse des vapeurs nitreuses en évolution de déterminer une valeur limite inférieure de la vitesse de passage du gaz, permettant d'atteindre la valeur instantanée du rapport R .

Justifions d'abord que l'appareillage choisi est capable d'assurer l'absorption des produits nitreux.

Opérons d'abord sur les gaz relativement secs d'une installation d'oxydation catalytique d'ammoniac sous pression (Tableau I) qui offre deux vannes de prise. Pour l'une (colonnes 1, 2, 3) la concentration des gaz est environ de 150 g./m^3 ; pour l'autre (colonnes 4, 5, 6, 7) cette concentration est de 50 g./m^3 .

L'examen des chiffres d'azote trouvés dans le Cloez témoigne de l'extraordinaire facilité du barboteur Maquenne à capter les produits nitreux même pour des vitesses de passage de 2 l./m. : bien que ce barboteur soit conçu pour un passage des gaz bulle à bulle, il permet un brassage violent du liquide et du gaz qui explique le résultat auquel nous aboutissons. En ce qui concerne les variations du taux d'oxydation R avec la vitesse d'aspiration, on remarquera que l'influence attendue est bien dans le sens prévu par la cinétique d'oxydation de NO malgré la valeur déjà élevée de $R = 88 \text{ o/o.}$

Montrons maintenant que la méthode peut s'appliquer à l'étude de vapeurs nitreuses où R est inférieur à 50 o/o. Plaçons-nous sur la conduite qui fait suite à un convertisseur industriel d'ammoniac travaillant à la pression atmosphéri-

TABLEAU I

Absorption des vapeurs nitreuses issues d'une installation d'oxydation d'ammoniac sous pression.

	1	2	3	4	5	6	7
Volume aspire l (0°-760).	7,205	5,18	6,68	17,99	12,76	7,19	3,57
Vitesse d'aspiration l/m	2,06	1,48	0,835	1,98	1,4	0,72	0,397
Teneur en g./m ³ NOH	168	154,5	137,5	50,1	64,5	41	54,8
Maquenne { Azote de NO g.	0,0362	0,0227	0,0231	0,0228	0,0186	0,0064	0,0039
{ Azote de NO ² g.	0,119	0,0807	0,106	0,0878	0,0784	0,034	0,0257
Cloez { Azote de NO g.	0,001	0,0009	0,000	0,0008	0,000	0,000	0,0009
{ Azote de NO ² g.	0,0425	0,351	0,0394	0,0211	0,0309	0,0126	0,004
Ballon d'aspiration g. (NO ²)	0,0708	0,0396	0,0356	0,0914	0,055	0,019	0,0098
$R = \frac{100 \text{ N de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$	86,1 0/0	87,3 0/0	88,7 0/0	89,4 0/0	89,9 0/0	90,3 0/0	91,0 0/0

Les expériences 1-2-3 sont effectuées sur la vanne 1. Les expériences 4-5-6-7 sont effectuées sur la vanne 2.

que là où les gaz ont subi une condensation partielle ; leur température est alors de 60°. Cette fois, on aspire à vitesse constante mais on oblige les gaz à passer au préalable dans une capacité où ils continuent à s'oxyder. La capacité étant variable on détermine la durée au bout de laquelle la méthode analytique accuse une variation du taux d'oxydation.

L'expérience montre un échauffement sensible du Maquenne. La formation de cristaux de sulfate acide de nitrosyle gêne légèrement l'absorption, de sorte que le Cloez accuse toujours une augmentation sensible de poids.

On constate, par examen du tableau II qui résume cette série d'essais, que la variation du taux d'oxydation des produits nitreux tend vers 50 o/o. La quantité de nitrosyle passant dans le ballon d'aspiration diminue et on éprouve un peu d'embarras à identifier la nature du gaz en excès. En effet, dans les essais du tableau I, on ne pouvait jamais avoir de doute, parce que le ballon d'aspiration se colorait d'emblée. Dans les expériences 1, 2, 3, 4, 5 du tableau II, on ne peut douter que le contenu du ballon d'aspiration soit du nitrosyle parce qu'on voit sa coloration foncer progressivement même après arrêt de l'aspiration. Mais dans l'expérience n° 6 on ne saurait dire si le contenu du ballon était initialement du nitrosyle ou de l'azotyle, si l'on n'avait pas l'indication du Cloez.

L'examen des valeurs R du tableau II permet de conclure que les gaz prélevés sur une conduite ne doivent pas effectuer un trajet de durée supérieure à une seconde avant de passer dans l'acide sulfurique d'absorption. Conformément aux remarques initiales, on serait donc conduit à adopter de très grandes vitesses de passage des gaz s'il n'apparaissait pas un autre inconvénient : une grande vitesse d'aspiration provoque une détente des gaz, en général humides, avec condensation de vésicules qui passent dans l'appareil d'étude. Nous avons résolu la question en interposant entre l'orifice

TABLEAU II

Gaz d'oxydation catalytique en évolution.

Les gaz prélevés après le convertisseur sont à 60°, ils ont subi une condensation partielle. Ils passent avant aspiration dans des capacités variables à température ambiante où ils s'oxydent et abandonnent leurs vésicules.

	1	2	3	4	5	6
NH ³ o/o vol. de mélange	10,0	9,7	10,8	9,7	10,4	10,0
Volume aspiré l. (0°-760)	4,87	5,15	5,62	4,62	4,68	4,42
Vitesse d'aspiration l./m.	0,325	0,343	0,375	0,308	0,312	0,295
Teneur g./m ³ en NO ² H	233	198,5	199,5	204,2	200	165
Maquenne { Azote de NO g.	0,1022	0,094	0,108	0,0924	0,098	0,0774
{ Azote de NO ² g.	0,1036	0,095	0,1087	0,0934	0,0991	0,078
Cloez { Azote de NO g.	0,0022	0,0018	0,0023	0,0024	0,002	0,0015
{ Azote de NO ² g.	0,0024	0,0021	0,0025	0,0027	0,0023	0,0016
Ballon d'aspiration g. (NO).	0,0416	0,0352	0,028	0,0192	0,0106	0,0035
R = $\frac{100 \text{ N de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$	42,0 o/o	42,5 o/o	44,7 o/o	45,8 o/o	47,8 o/o	49,2 o/o
Durée de séjour dans le séparateur	1 sec.	2 sec.	4 sec.	5 sec.	6 sec	10 sec.

de prise et notre appareil d'étude, un petit Cloez vide ayant 30 cm^3 de capacité et qui fonctionne comme condenseur à choc.

On peut appliquer notre montage à l'étude d'atmosphères de concentrations variées et déterminer une vitesse pratique d'aspiration pour chaque groupe de concentrations présenté par la pratique. Nous ne rapporterons que les expériences les plus caractéristiques.

Atmosphères très concentrées. — Ce sont les atmosphères pour lesquelles la concentration est comprise entre 200 et 300 g. d'acide nitrique par mètre cube. On voit par le tableau III, que, sauf pour les faibles vitesses d'aspiration de 0 l. 2 à la minute, le Cloez se charge toujours d'anhydride azoteux. On observe comme précédemment que le barbotage dans le Maquenne est gêné par la formation de cristaux de sulfate acide de nitrosyle. Néanmoins si l'on compare les opérations des colonnes 2 et 3 ou 6 et 7 qui ont été conduites simultanément, on peut dire que même à la vitesse de 1 l. par minute, il n'arrive dans le ballon d'aspiration que de l'azotyle, mais l'emploi d'une vitesse trop lente de 0 l. 200 permet une oxydation ultérieure des gaz pendant l'absorption. Nous concluerons que pour ces atmosphères concentrées, la vitesse d'aspiration doit être égale à 0 l. 600 à la minute pour avoir une bonne absorption sans oxydation ultérieure des produits.

Atmosphères diluées. — Par atmosphère diluée, nous entendons celle dont la teneur est comprise entre 3 et 30 g. par mètre cube. Nous n'avons guère opéré que sur des gaz ayant une teneur moyenne de 13 g. au mètre cube. A cette concentration, l'avancement de l'oxydation est rendue sensible avec le temps surtout si on introduit dans les gaz de l'air supplémentaire (Tableau IV). C'est pourquoi il convient encore d'opérer avec une vitesse d'aspiration d'environ 1 l. par minute si on se trouve au voisinage d'un taux de 50 o/o. Mais alors l'interprétation des résultats trouvés sur le Cloez

TABLEAU III

Gaz d'oxydation catalytique en évolution. Atmosphères très concentrées.

	1	2	3	4	5	6	7
NH ³ o/o vol. de mélange	8,6	8,6	8,6	9,4	8,6	8,3	8,3
Volume aspiré l. (0°-760 mm.)	5,200	4,98	5,11	4,84	4,77	7,80	5,16
Vitesse d'aspiration l./m.	2,600	0,996	1,27	0,97	0,597	1,3	0,200
Teneur g./m ³ NO ² H	358	370	317	311,5	375,5	286	256
Maquenne { Azote de NO g.	0,185	0,195	0,1725	0,149	0,194	0,2255	0,1115
{ Azote de NO ² g.	0,185	0,196	0,1753	0,151	0,194	0,2295	0,1737
Cloez { Azote de NO g.	0,0045	0,003	0,0008	0,0026	0,0025	0,0019	0,000
{ Azote de NO ² g.	0,0046	0,0033	0,0032	0,0036	0,0026	0,0029	0,013
Ballon d'aspiration g. (NO ²)	0,6351	0,0115	0,0085	0,0288	0,0054	0,036	0,0069
R = $\frac{100 \text{ de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$	54,3 o/o	51,6 o/o	52,0 o/o	54,7 o/o	50,6 o/o	54,2 o/o	63,5 o/o

TABLEAU IV

*Gaz d'oxydation catalytique de l'ammoniac en évolution.
Atmosphères diluées. Prises jumelées à vitesse d'aspiration différentes.*

	1	2	3	4	5	6	7	8
NH ³ o/o volume de mélange	9,4	9,4	9,4	9,4 ⁽¹⁾	9,4	9,4 ⁽²⁾	9,1	11,1
Volume aspiré l. (0°-760 mm.)	10,25	6,38	10,95	5,7	11,0	10,1	10,3	11,02
Vitesse d'aspiration l./m.	1,28	0,398	0,215	0,081	0,334	0,181	1,14	0,595
Teneur g./m ³ en NO ² H.	13,15	14,1	12,8	12,8	10,8	10,8	13,1	11,8
Maquenne { Azote de NO g.	0,0116	0,0083	0,0136	0,0058	0,0088	0,0081	0,0107	0,012
{ Azote de NO ² g.	0,0116	0,0086	0,014	0,0096	0,013	0,014	0,0113	0,0122
Cloez { Azote de NO g.	0,0013	0,0006	0,0006	—	0,0007	—	0,0017	0,0013
{ Azote de NO ² g.	0,002	0,001	0,0011	—	0,0012	—	0,0022	0,0018
Ballon d'aspiration g.	0,0033 (NO)	0,0015 (NO)	0,0018 (NO)	0,0008 (NO ²)	0,0007 (NO)	0,002 (NO ²)	0,0038	0,002
R = $\frac{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}{100 \text{ N de NO}^2}$	45,7 o/o	47,9 o/o	48,5 o/o	64 o/o	53,7 o/o	66,5 o/o	58,6 o/o	54,8 o/o

⁽¹⁾ Absorption dans un tube à 8 boules avec capacité intermédiaire provoquant un retard de passage de 1 m. 1/2 dans SO⁴H².

⁽²⁾ Absorption dans un tube à 8 boules sans capacité intermédiaire.

devient délicate eu égard aux petites quantités de produits nitreux fixés. D'autre part, le ballon d'aspiration ne recevant que quelques mg. d'oxyde d'azote, on retrouve la difficulté d'identification de son contenu déjà signalée pour des atmosphères plus riches. Il est à craindre qu'à cette dilution le barboteur Maquenne ait un mauvais rendement organique de captation de l'anhydride azoteux ou bien encore que cette captation soit régie par un équilibre de tension des produits.

Atmosphères où R = 50 o/o. Identification du gaz non absorbé par l'acide sulfurique. — On essaie de lever la difficulté d'identification du gaz non absorbé par recherche d'un réactif spécifique du nitrosyle ou de l'azotyle.

Pour identifier le nitrosyle immédiatement après lavage sulfurique nous nous sommes adressés aux propriétés réductrices de ce corps. Nous avons vérifié son action, dans les conditions de dilution où il se trouve à la sortie du Maquenne, sur l'indigo, le chlorure palladeux, ou bien nous avons tenté de provoquer la réaction colorée sensible qu'on observe dans la formation de nitrosodisulfonate de cuivre. Aucune de ces tentatives n'a abouti.

Une solution commode du problème consiste à adopter un caractère négatif pour le nitrosyle et positif pour l'azotyle, l'inconvénient majeur réside en ce que l'oxydation ultérieure du nitrosyle donnera les réactions de l'azotyle.

L'expérience montre que dans les conditions de dilution du gaz après absorption à l'aide du Maquenne la différenciation est douteuse par la diphénylamine et au contraire possible à l'aide d'iodure de potassium amidonné qui bleuit après passage de 1 mg. 3 d'azotyle. Mais dans le cas d'atmosphères diluées et de taux d'oxydation voisins de 50 o/o il faut aspirer un volume assez important de gaz pour que l'azotyle atteigne en quantité sensible le réactif iodo-amidonné. La coloration n'apparaît qu'après un certain délai et on ne sait plus si on doit l'attribuer à l'action de l'azotyle ou à celle de l'anhydride azoteux abandonné par l'acide sulfurique par suite de la tension nitreuse de ce dernier.

On verra plus loin comment la méthode d'absorption diazoïque permet de tourner ces difficultés.

Remarques sur la méthode d'analyse par absorption sulfurique. — 1° Nous avons admis comme identiques les valeurs de R qui ne diffèrent pas entre elles de plus de 1 à 1,5 o/o pour des prélèvements faits de manière aussi comparable que possible. Cette conclusion peut se justifier par le calcul de l'erreur commise dans l'analyse indirecte de l'acide sulfurique nitreux.

2° Les analyses relatives aux concentrations élevées se rapportent à des gaz qui ont quitté le catalyseur d'oxydation depuis au moins une minute et dont la température est de 60°. Elles confirment bien la rapide oxydation de NO jusqu'à la valeur $R = 50$ o/o ; mais le phénomène étant sous la dépendance de la concentration en oxygène restant il suffit de remonter le taux d'ammoniac avant catalyse à 10,5 o/o ; pour avoir en un même point du circuit gazeux des gaz qui présentent un rapport R inférieur à 50 o/o.

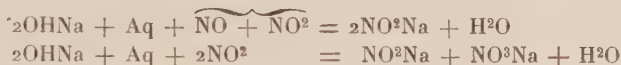
3° Des tableaux précédents et d'expériences complémentaires non rapportées ici nous pouvons déduire, pour le montage réalisé avec des appareils courants du commerce, la vitesse à imposer aux gaz soumis à l'analyse lorsqu'on connaît approximativement leur concentration et leur taux d'oxydation. Ces chiffres s'entendent pour des installations d'oxydation catalytique où il n'est pas introduit d'air secondaire avant que les vapeurs nitreuses n'aient atteint le taux d'oxydation $R = 60$ o/o, et où il n'est pas fait d'addition d'oxygène pur après avoir atteint cette valeur.

Vitesse d'aspiration à adopter pour la détermination de R.

Concentration NO ³ H g./m ³	R: 200/0	400/0	500/0	600/0	700/0	800/0	900/0
300	1 l./m.	1 l./m.	0,6 l./m.	1 l./m.	1,5 l./m.	1,5 l./m.	1 l./m.
200	1	0,6	0,6	1,2	1,5	1,5	0,8
100	1	0,7	0,7	0,9	1,2	1,2	0,7
50	1	0,8	0,8	1,2	1,2	1,2	0,7
10	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3

§ 2. — La méthode d'absorption alcaline.

L'absorption par une lessive alcaline se fait suivant les équations :



mais par suite de la réaction sur la vapeur d'eau il y a formation d'acide nitrique qui repasse dans la solution alcaline et l'on observe un taux d'oxydation instantané R supérieur au taux réellement existant. Cette méthode est cependant employée dans la pratique parce qu'employant de la soude titrée on peut rapidement connaître par volumétrie l'excès de soude n'ayant pas réagi à condition que les gaz ne contiennent pas de gaz carbonique.

Nous avons voulu chiffrer les divergences observées entre les méthodes sulfurique et alcaline appliquées simultanément à des gaz en évolution ; nos expériences sont résumées dans le tableau n° V.

On constate pendant l'aspiration, tant que la soude n'est pas arrivée à la concentration $5\text{N} + \epsilon$, la formation de vapeurs blanchâtres d'acide nitrique dans le Maquenne, déjà observées par nos prédécesseurs, et qui augmentent le taux d'oxydation de deux ou trois unités (Expériences 4-5-6 à vitesse constante). Ces mêmes expériences montrent que la rétention des produits nitreux par l'alcali est moins complète que par l'acide sulfurique : le Cloez contient systématiquement 2 mg. 5 d'azote provenant du nitrosyle.

Si l'on essaie d'atténuer cette imperfection en diminuant la vitesse d'aspiration (Expériences 1-2-3) on constate une variation sensible du rapport R et, malgré l'emploi de soude concentrée, la rétention alcaline est moins satisfaisante que la rétention sulfurique.

L'analyse de la liqueur alcaline concentrée n'apportant

TABLEAU V

*Analyses comparatives d'atmosphères en évolution par absorption sulfurique
et par absorption alcaline. Atmosphères concentrées.*

Colonnes 1 à 3 : Influence de la vitesse d'aspiration.

Colonnes 3 à 6 : Influence de la concentration de la soude.

Méthode d'absorption	N° 1		N° 2		N° 3		N° 4		N° 5		N° 6	
	SO ² H ²	HONa 35° B	SO ² H ²	HONa 35° B	SO ² H ²	HONa 35° B	SO ² H ²	HONa 16,90/0 5N + ε	SO ² H ²	HONa 8,70/0 2N + ε	SO ² H ²	HONa 3,80/0
NH ³ o/o vol.	9,1 5,85	9,1 6,55	9,1 4,1	9,1 5,3	9,1 5,25	9,1 5,58	9,1 6,785	9,1 6,05	9,1 6,37	9,1 5,54	9,1 6,5	9,1 5,685
Volume aspiré l. Vitesse d'aspira- tion l./m.	0,732 154	0,327 161	0,586 140	0,758 143,5	1,5 161,5	1,595 159,5	1,04 143	0,932 154	0,980 142	0,853 151	1,08 142,2	0,948 148,5
Teneur g./m ³ NO ² H												
Maquenne { N de NO g. N de NO ² g.	0,082 0,097	0,0917 0,1197	0,0547 0,0603	0,0696 0,0764	0,081 0,086	0,0825 0,0855	0,0907 0,1067	0,080 0,095	0,0863 0,0923	0,0723 0,0911	0,0871 0,0947	0,0735 0,0917
Cloez { N de NO g. N de NO ² g.	0,0008 0,0077	0,0011 0,0105	0,000 0,0049	0,001 0,0061	0,0013 0,005	0,0033 0,0056	0,0003 0,0085	0,0024 0,0102	0,0007 0,0066	0,0026 0,0192	0,0004 0,0083	0,0024 0,0093
Ballon d'aspiration	0,0127	0,0118	0,0075	0,0158	0,0152	0,021	0,0166	0,0164	0,0151	0,0110	0,015	0,0104
R = $\frac{100 \text{ N de NO}^2}{\text{N total}}$	58,60/0	60,50/0	57,10/0	58,20/0	56,40/0	56,80/0	57,80/0	58,70/0	56,750/0	59,80/0	57,50/0	59,50/0

aucune simplification par rapport à l'analyse de l'acide sulfonitieux, ces complications supplémentaires conduisent à l'abandon de la méthode alcaline.

§ 3. — La méthode d'absorption par l'iodure de potassium.

Afin de voir si l'emploi de solutions concentrées d'iodure de potassium ne permettrait pas de distinguer analytiquement les constituants des vapeurs nitreuses, nous avons examiné au préalable les réactions qui peuvent avoir lieu entre les solutions d'iodure de potassium et le nitrosyle ou l'azotyle pris séparément.

Action de NO sur l'iode et l'iodure de potassium. — C'est un fait bien connu qu'en l'absence d'oxygène, le nitrosyle n'a pas d'action sur l'iodure de potassium. Nous avons vérifié que le nitrosyle pur n'a pas d'action sur l'iode en l'absence de toute trace d'oxygène.

Mais si par inadvertance on laisse rentrer un peu d'air pendant la manipulation, il se fait des produits nitreux, et nous avons pu alors vérifier conformément aux indications de Berthouix et Berger (21) que le dosage de l'iode en présence de nitrites n'est correct que par l'emploi d'arsénite de sodium en milieu tamponné. Des essais comparatifs effectués sur des mélanges de liqueurs de titre connu nous ont indiqué que le dosage d'iode par l'hyposulfite en présence de nitrite conduit à des résultats erronés de 15 o/o par défaut.

Ce rappel de propriétés est fait pour permettre la confrontation de nos conclusions et de celles de M. Dodé (52) qui a utilisé l'iodure de potassium à l'analyse des vapeurs nitreuses.

Action de NO² sur l'iodure de potassium dissous. — Dans un ballon réservoir de 12 litres on envoie du nitrosyle qu'on laisse s'oxyder au contact d'un excès d'air ; la concentration du gaz correspond à une atmosphère riche à 78 g./m³ en

NO^3H . On aspire cette atmosphère à travers un barboteur Maquenne contenant 20 cm^3 d'une solution tampon (phosphates mono et disodique vérifiés exempts d'N ammoniacal ou nitrique) et 20 cm^3 d'une solution de IK.

On dose d'une part l'iode libéré dans l'iodure et, d'autre part, l'azote total contenu dans le liquide par la méthode Devarda après oxydation préalable du nitrite par le permanganate.

On dose également les oxydes d'azote qui ont pu passer dans le ballon d'aspiration.

Faisant varier soit la vitesse de passage du gaz aspiré, soit le pH du milieu, de la neutralité vers la basicité nous avons obtenu les chiffres du tableau n° VI où pour la commodité des comparaisons tous les résultats sont exprimés en grammes de nitrosyle.

TABLEAU VI. — *Action de l'azotyle sur l'iodure de potassium dissous. Dosage de l'iode par As^2O^3 .*

pH de la solution	Vitesse d'aspira- tion moyenne l/m	Teneurs exprimées en g. NO			
		Ballon d'aspira- tion	Barboteur Maquenne		
			par As^2O^3	par Devarda	D o/o
6,98	0,126	0,0039	0,0699	0,0795	— 12,1
7,38	0,136	0,0057	0,0648	0,0726	— 10,7
7,38	0,055	0,0018	0,094	0,0994	— 5,45
7,38	0,050	0,0024	0,0344	0,0412	— 16,5
8,04	0,048	0,0016	0,0271	0,033	— 18,5

La comparaison des valeurs trouvées par titrage direct de l'iode et par réduction au Devarda met en évidence l'exis-

tence d'azote nitrique dans la solution, il ne se fait donc pas uniquement la réaction : $2\text{IK} + \text{N}^2\text{O}^4 \rightarrow 2\text{NO}^2\text{K} + \text{I}^2$; mais, comme dans la méthode alcaline, il y a réaction de N^2O^4 sur l'eau de la solution ou sur la vapeur d'eau. C'est bien un phénomène d'hydrolyse de l'azotyle qu'a également observé M. Dodé, auquel s'ajouterait dans un système au repos contenant de l'oxygène en excès, l'action ultérieure du nitrosyle dégagé par :

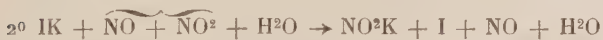


si on laisse s'acidifier la solution en absence de tampon.

On peut constater qu'au fur et à mesure que monte le pH , la différence relative D o/o entre le chiffre trouvé par arsénométrie et par réduction au Devarda augmente. A supposer que la formation d'acide nitrique demeure constante, l'alcalinité croissante fausse la détermination iodométrique par suite de la formation possible d'hypoiodite qui, en quelques minutes, d'après E. Carrière et Delpia (24) se transforme en iodate et iodure sur lesquels l'arsénite de soude ne réagit plus.

Si l'on examine maintenant la quantité d'oxyde d'azote passée dans le ballon d'aspiration, on voit que le réactif choisi exige pour une bonne rétention une vitesse de passage inférieure à 0,100 l./m. Cette vitesse est bien trop faible, nous l'avons montré, pour que dans tous les cas on puisse négliger l'oxydation progressive par l'oxygène restant du nitrosyle qui peut accompagner l'azotyle dans l'atmosphère qui évolue.

Action des « vapeurs nitreuses » sur l'iodure de potassium. — A condition d'opérer en milieu tamponné neutre nous avons pensé utiliser, pour séparer analytiquement les constituants des vapeurs nitreuses, les réactions suivantes :



puisque à température ambiante la réaction $\text{NO}^2\text{K} + \text{I} + \text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{NO}^2\text{K} + \text{IH}$ est très lente.

Dans le ballon d'aspiration ne devrait se trouver en théorie que du nitrosyle ; les deux dosages volumétriques qui suivraient : iodométrie (pour NO^2) et acidimétrie (pour NO), confèreraient à la méthode une grande rapidité. Mais les expériences du tableau n° VIII nous ont montré qu'il n'y a pas équivalence entre les molécules N^2O^4 qui ont libéré I^2 et les molécules que décèle l'analyse par réduction et distillation alcaline, par suite les taux d'oxydation trouvés par cette méthode seront erronés.

Par exemple, en effectuant des prises simultanées sur des gaz en évolution par la méthode d'absorption sulfurique et par la méthode à l'iodure (dosage volumétrique de l'iode) nous avons trouvé pour valeur du rapport R :

Méthode SO^4H^2 : $R = 54,6$ o/o Méthode IK : $R = 48,7$ o/o

En outre nous avons pu constater lors d'autres essais, que nous ne rapporterons pas en détail, un phénomène qui condamne pratiquement la méthode : si les atmosphères analysées sont très riches en produits nitreux ou si elles sont tièdes (50°), il y a perte d'iode malgré la teneur élevée de la solution en iodure, et cet iode parvient jusque dans le ballon de queue.

La méthode subit donc une série de restrictions dans son emploi qui en limite beaucoup l'application séduisante *a priori* par sa simplicité.

§ 4. — La méthode d'absorption par emploi des diazoïques.

Des trois méthodes précédemment exposées pour l'analyse des vapeurs nitreuses en évolution, seule la méthode sulfurique paraît présenter une réelle sécurité.

Cependant dans le cas d'atmosphères diluées, l'absorption est mauvaise, parce que leur teneur en vapeurs nitreuses n'est pas très éloignée de celle qui correspond à la tension nitreuse de la réaction (1) et surtout à la tension mixte de la

réaction (2), toutes deux étant considérées dans le sens inverse :



Il s'en est suivi une difficulté insurmontable dans la détermination de la nature du contenu du ballon d'aspiration et par suite dans la valeur exacte du rapport R.

Pour nous mettre à l'abri de ces causes de perturbation et d'incertitude, nous avons cherché à utiliser des réactions spécifiques de l'acide nitreux qui ne soient pas des réactions équilibrées, et nous nous sommes adressé à la formation de composés azoïques. La rapidité de la diazotation d'une amine simple, sa presque instantanéité, résultent de la considération de la cinétique de décomposition des diazoïques comme l'a indiqué Job (53). Dans notre cas le seul point difficile à réaliser *a priori* paraît être une réaction rapide de l'azotyle sur la solution aqueuse du sel d'amine.

Essais préliminaires : 1° Choix de l'amine : Il paraît indiqué, pour obtenir des réactions rapides et complètes, de travailler avec des amines faciles à purifier et à solubiliser. Le diazoïque formé doit en outre être peu sensible à la chaleur et à la lumière : les travaux de J. Hausser et P. Th. Müller (57) sur la stabilité de quelques diazoïques secs, et de Hantsch (58) sur celle des solutions de chlorhydrate de diazoïque, peuvent guider notre choix. Nous avons adopté soit l'aniline (et alors le diazo doit être formé et conservé dans la glace ce qui entraîne, pour une comparaison rigoureuse, la nécessité d'exécuter l'absorption sulfurique témoin dans la glace), soit la paratoluidine qui permet de diazoter sans emploi de glace.

2° Choix du milieu : Weyl (54) indique l'emploi du milieu alcoolique pour la diazotation par les vapeurs nitreuses. Nous n'avons eu que des mécomptes dans ce milieu, aussi sommes-nous revenus en solution aqueuse. Mais il sera nécessaire de vérifier que le milieu aqueux ne perturbe pas, comme dans le cas de la méthode alcaline ou de la méthode à l'iodure,

les résultats par réaction ultérieure de la vapeur d'eau sur les vapeurs nitreuses.

3° *Choix d'une méthode de dosage* : La diazotation est faite, le liquide contient de l'azote diazoïque et de l'azote nitrique, comment les distinguer ?

Nous avons renoncé pour doser l'azote diazoïque à la méthode bromométrique et à la méthode par copulation avec un phénol, qui sont moins pratiques que la méthode par dégagement de l'azote diazoïque à l'ébullition en milieu chlorhydrique ou sulfurique.

L'azote nitrique qui s'est formé dans l'absorption est soit libre, et alors il partage avec l'acide chlorhydrique la salification de l'aniline et du diazo, soit fixé sur le noyau. On a employé la réduction par le Devarda et la distillation ce qu'on justifie par le résultat d'essais synthétiques.

On voit la nécessité de fixer les conditions opératoires par des essais préliminaires et en particulier de contrôler les méthodes analytiques adoptées.

1° *Diazotation par le nitrite de sodium*. — 3 g. de chlorhydrate d'aniline sont diazotés à 2° à l'aide de 1 g. 400 de NO^2Na à 99,7 o/o (contre 1 g. 605 théorique) et 1 g. 055 HCl . Il y a excès d'amine. Sur une partie aliquote de la solution mise à volume on retrouve par dosage azotométrique : 52,3 et 52 cm^3 4 d'azote contre 52 cm^3 2 prévus par la théorie.

2° *Diazotation par le nitrite en présence de nitrate*. — 5 g. de chlorhydrate d'aniline sont diazotés par 1,54 NO^2Na et 0 g. 725 NO^3Na après addition de 48 cm^3 HCl N/1. Sur une partie aliquote, on doit retrouver théoriquement 62 cm^3 50 d'azote diazoïque et 10 cm^3 7 d'acide N/10 correspondant à l'azote nitrique. On conserve à 0° et on retrouve :

Après 15 minutes :

Azote diazoïque : 61 cm^3 3. Azote nitrique : 10 cm^3 7

Après 4 h. 1/2 :

Azote diazoïque : 60 cm^3 2. — 10 cm^3 65

L'azote diazoïque varie avec la stabilité du diazo, l'azote nitrique n'est pas altéré et son dosage n'est pas troublé par la formation ou la présence du diazo moyennant les précautions décrites plus loin.

3° *Diazotation par le peroxyde d'azote liquide.* — A l'aide du gaz de notre installation catalytique d'oxydation d'ammoniac on prépare de l'azotyle liquide. L'analyse suivant la méthode Sanfourche montre que le produit contient :

$$\text{N}^2\text{O}^4 = 99,0 \text{ o/o. } \text{NO}^3\text{H} = 1,0 \text{ o/o. } \text{N}^2\text{O}^3 : \text{traces}$$

Une ampoule contenant 0 g. 742 de ce peroxyde est brisée dans un flacon contenant 10 g de chlorhydrate d'aniline et 19 cm³ HCl normal; le tout dilué à 250 cm³ est maintenu à 0°. La réaction a lieu instantanément sans aucun dégagement gazeux. L'analyse donne les résultats suivants :

N diazoïque :

$$\text{calculé : } 0 \text{ g. } 1117 \quad \text{trouvé : } 0,1125 \quad \text{soit : } 100,7 \text{ o/o}$$

N nitrique :

$$\text{calculé : } 0 \text{ g. } 113. \quad \text{»} \quad 0,1096 \quad \text{soit : } 97 \text{ o/o}$$

Le calcul est conduit en supposant le peroxyde d'azote réagir sur l'eau suivant :



Cette épreuve est intéressante parce qu'elle montre que le peroxyde d'azote réagit bien comme anhydride mixte, sans les réactions parasites que l'on pouvait redouter telle qu'une action nitrante sur l'excès d'aniline, comme celle indiquée par Deninger (55) ou Zincke (56).

4° *Diazotation par les vapeurs nitreuses.* — 1. *Emploi d'atmosphères évoluées :* On prélève simultanément sur un ballon de 27 litres des vapeurs nitreuses dont on détermine le taux d'oxydation d'une part par formation d'azoïque, d'autre part à l'aide de l'absorption sulfurique qui sert de terme de comparaison.

La méthode diazoïque s'accommode fort bien des modalités suivantes : 5 g de chlorhydrate d'amine pur sont additionnés de 9 cm³ 5 HCl N/1 puis amenés à 40 cm³ qu'on

introduit dans le Maquenne ; on limite l'aspiration de manière à ne pas combiner à l'amine plus de la moitié environ de la quantité d'anhydride nitreux que ce corps peut fixer par diazotation. On fait suivre le laveur Maquenne d'un barboteur Cloez contenant SO^4H^2 à 66 Bé. On peut aussi remplacer les barboteurs Maquenne par des laveurs Schott à plaque de verre fritté ce qui n'introduit aucun avantage marqué de la rétention des produits nitreux.

Les résultats de nos mesures comparatives sont rapportés pour l'un et l'autre montage dans les tableaux VII et VIII.

On constate dans les expériences où les vapeurs ont un rapport R supérieur à 50 o/o que le contenu du ballon d'aspiration monté sur l'absorption diazoïque jaunit progressivement après arrêt du passage des gaz alors que le contenu du ballon d'aspiration monté sur l'absorption sulfurique est coloré d'emblée.

L'analyse de l'acide sulfurique contenu dans le Cloez qui suit l'amine montre que quelle que soit la valeur de R et conformément à l'observation directe de la coloration du ballon, il y a toujours égalité entre l'azote du nitrosyle et l'azote de l'azotyle : le gaz qui arrive dans le ballon est toujours du nitrosyle.

On constate également par l'analyse qu'il existe toujours de l'azote nitrique dans le diazoïque. L'interprétation que l'on pouvait formuler *a priori* du phénomène de diazotation par la réaction :



est donc incomplète puisque dans le cas où $\text{R} < 50$ o/o cette écriture ne prévoit pas la possibilité de la présence d'azote nitrique dans la solution.

Mais si l'on admet que l'azotyle, non combiné dans la molécule N^2O^3 existant dans le mélange gazeux, réagit plus rapidement sur l'amine que sur le nitrosyle pour régénérer N^2O^3 , on peut écrire la réaction :



TABLEAU VII

*Analyses comparatives d'atmosphères évoluées par absorption diazoïque (chl. de paratoluidine)
et par absorption sulfurique à température ambiante.
Emploi de barboteurs Maquenne.*

	1	2	3	4	5	6
Méthode d'absorption	SOH ²	Para- toluidine	SOH ²	Para- toluidine	SOH ²	Para- toluidine
Volume aspiré l.	5,25	5,88	4,035	3,755	4,70	6,01
Vitesse m. d'aspiration l./m.	0,218	0,244	0,202	0,187	0,079	0,080
Teneur g./m ³ NO ³ H	232	249	384	375	64	67,4
Maquenne { N nitrique g.	—	0,0247	—	0,092	—	0,0324
{ N de NO g.	0,0733	0,0674	0,1373	0,101	0,0194	0,0274
{ N de NO ² g.	0,0721	0,0674	0,1827	0,101	0,0358	0,0275
Cloez { N de NO g.	0,0007	0,0025	0,000	0,001	0,000	0,0006
{ N de NO ² g.	0,0007	0,0036	0,0155	0,001	0,0025	0,0006
Ballon d'aspiration g.	0,124 (NO)	0,161 (NO)	0,0093 (NO ²)	0,0158 (NO)	0,0025 (NO ²)	0,0013 (NO)
R = $\frac{100 \text{ N de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$	26,9	29,1	60,2	62,2	67,8	67,3

TABLEAU VIII

*Analyses comparatives, par absorption diazoïque (chl. de paratoluidine)
et par absorption sulfurique, à température ambiante, d'atmosphères évoluées.
Emploi de barboteurs à plaque de verre frittée.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Méthode d'absorption	SO ³ H ²	Para- toluidine	SO ³ H ²	Para- toluidine	SO ³ H ²	Para- toluidine	SO ³ H ²	Para- toluidine	SO ³ H ²	Para- toluidine
Volume aspiré l.	5,12	5,81	1,29	0,99	1,212	1,425	1,238	1,512	4,250	5,38
Vitesse d'asp. l./m.	0,285	0,322	0,0805	0,100	0,081	0,0951	0,095	0,116	0,214	0,316
Teneur g./m ³ NO ³ H.	310,5	312	188	190	188	177,5	127,8	128,5	595	630
Schott { N nitrique g. N de NO g.	—	0,0769	—	0,1318	—	0,1562	—	0,1644	—	0,361
	0,1585	0,1063	0,2595	0,139	0,248	0,1247	0,139	0,1049	0,168	0,1802
Cloeux { N de NO g. N de NO ² g.	0,1585	0,1063	0,2595	0,139	0,248	0,1247	0,208	0,1049	0,368	0,1802
	0,0001	0,001	0,0035	0,0033	0,000	0,004	0,000	0,0022	0,000	0,0009
Ballon aspiration g.	0,0001	0,001	0,0037	0,0033	0,000	0,004	0,0024	0,0022	0,0077	0,0009
	0,0365	0,113	0,0197	0,131	0,0108	0,149	0,0021	0,0539	0,018	0,0321
	(NO)	(NO)	(NO)	(NO)	(NO)	(NO)	(NO ²)	(NO)	(NO ²)	(NO)
R = $\frac{100 \text{ N de NO}^2}{\text{N de (NO + NO}^2\text{)}}$	44,9	45,5	48,2	50,1	48,8	50,7	60,5	62,6	70,1	71,6

qui est conforme à l'expérience décrite de diazotation par l'azotyle liquide. Tout se passe comme si le nitrosyle pouvait en partie traverser la solution d'amine sans être absorbé par la régénération de l'anhydride nitreux. C'est le premier exemple connu où soit mis en évidence par voie de combinaison chimique l'existence de molécules NO et NO² dans le mélange global N²O³.

La méthode séparant les constituants NO et NO² d'un mélange gazeux sans qu'on ait à envisager le composé intermédiaire N²O³ les conséquences analytiques se trouvent simplifiées et nous compléterons comme suit la méthode analytique ébauchée dans l'introduction de ce paragraphe en négligeant pour le moment la petite quantité d'anhydride azoteux captée par le sulfurique du Cloez témoin.

Le contenu du ballon d'aspiration est traité par l'eau oxygénée neutre (25 cm³ H²O² à 5 volumes) et dosé par titrage de l'acide azotique formé; il est *toujours* compté comme NO sans qu'aucune réaction spéciale soit nécessaire pour connaître son état.

Le contenu du barboteur Maquenne est amené à volume. On prélève une partie aliquote pour le dosage de l'acide nitreux, ce qui s'opère par décomposition du diazo en le chauffant en présence d'acide chlorhydrique concentré. Il y a hydrolyse, formation de phénol, et dégagement d'azote qu'on entraîne par un courant de gaz carbonique sur de la potasse à 30 o/o.



La moitié de cet azote provient de l'acide azoteux, l'autre de la fonction amine de l'aniline; on mesure le volume gazeux dégagé, et les corrections faites, on le traduit en poids.

Sur une autre partie aliquote de la même solution diazoïque, on se débarrasse du diazoïque par chauffage sans ébullition en vase ouvert après acidification; ensuite on rend fortement alcalin et on chasse l'excès d'amine par ébullition

d'une heure. Dans le résidu on dose l'azote nitrique par la méthode Devarda.

On est ainsi en possession de trois chiffres : l'azote à l'état de NO du ballon, soit a ; l'azote nitreux du diazoïque, obtenu en divisant par 2 le poids d'azote dégagé, rapporté à la totalité, soit b ; l'azote nitrique accompagnant le diazoïque et qu'on rapporte à la totalité, soit c . On trouve aisément d'après les équations établies précédemment que :

$$\text{N de NO} = a + \frac{b - c}{2}$$

$$\text{N de NO}^2 = 2c + \frac{b - c}{2}.$$

On constate que les valeurs de R calculées avec cette hypothèse concordent de façon satisfaisante avec les valeurs de R trouvées par la méthode d'absorption sulfurique ; cependant elles sont systématiquement plus élevées par la méthode diazoïque.

II. *Emploi de vapeurs nitreuses en évolution* : Nous avons montré dans l'absorption sulfurique des vapeurs nitreuses en évolution l'importance primordiale de la connaissance de la vitesse limite inférieure d'aspiration. Ce facteur ne sera étudié dans la méthode d'absorption diazoïque que pour les cas limites d'emploi de cette méthode.

Atmosphères concentrées. — Déjà les expériences précédentes sur les vapeurs nitreuses évoluées mais concentrées, conduites à faible vitesse d'aspiration, mettent en évidence qu'une fraction de l'azotyle n'est pas captée par l'amine. Cette fraction, très faible par rapport au total des produits nitreux, ne peut pas provenir d'une oxydation ultérieure du nitrosyle eu égard à la petitesse de l'espace nuisible des absorbeurs. Vraisemblablement son existence est due à une mauvaise rétention par l'amine. Cette rétention défectueuse doit s'exagérer lorsque la vitesse d'aspiration croît et les taux d'oxydation obtenus doivent s'abaisser rapidement.

C'est bien ce que montre le tableau n° IX où le rapport

d'oxydation trouvé sur des prises conjuguées par voie diazoïque a été calculé d'une part sans distinguer entre les constituants captés par le Cloez à sulfurique (R brut) et, d'autre part, en faisant cette distinction (R corrigé).

Il y a donc nécessité de connaître la quantité d'azotyle échappant au diazoïque puisqu'on le compterait indûment comme nitrosyle. L'erreur commise devient importante pour des atmosphères concentrées lorsque la vitesse d'aspiration

TABLEAU IX

*Diazotation du chlorhydrate d'aniline par des vapeurs nitreuses en évolution à haute teneur.
Vérification de la rétention par l'amine.*

	1	2	3	4	
NH ³ o/o avant catalyse.	9,35	9,35	9,35	9,35	
Volume aspiré l.	3,90	2,975	4,71	2,97	
Vitesse d'asp. l./m	0,390	0,745	0,235	0,965	
Teneur g./m ³ NO ³ H	266	257	254	255	
Amine { N nitrique g.	0,079	0,0568	0,091	0,0528	
	N de NO g.	0,0642	0,0474	0,0766	0,046
	N de NO ² g.	0,0642	0,0474	0,0766	0,046
SO ³ H ² { N de NO g.	0,0026	0,0028	0,0028	0,0069	
	N de NO ² g.	0,0028	0,0032	0,0027	0,0052
Ballon aspiration (NO ₂) g.	0,018	0,0124	0,0164	0,0102	
R corrigé	63,3	63,2	64,0	62,5	
R brut.	62,1	61,5	63,0	58,8	

dépasse 0,7 l./m. qui paraît la vitesse maximum qu'on puisse réaliser dans cette méthode. Cette limite constitue un désavantage net sur la méthode d'absorption sulfurique.

Suivant la précision qu'on cherchera on pourra, aussi bien dans la méthode sulfurique que diazoïque, négliger les résultats d'analyse faite sur l'acide sulfurique des Cloez ou en tenir compte. Le tableau n° X où sont rapportées des expériences simultanées par les deux méthodes met en évi-

TABLEAU X

*Analyses comparatives d'atmosphères en évolution par absorption diazoïque
(chl. de paratoluidine) et par absorption sulfurique.*

Méthode d'absorption	1		2		3		4		5		6		7		8	
	SO ² H ²		Para-toluidine		SO ² H ²		Para-toluidine		Para-toluidine		Para-toluidine		SO ² H ² (1)		Paratoluidine (1)	
NH ³ 0,0 avant catalyse	12,0		12,0		9,4		9,4		9,4		9,4		9,9		9,9	
Volume aspiré l	4,30		4,86		4,13		7,18		3,321		2,655		22,80		24,556	
Vitesse aspir. l./m	0,430		0,610		0,516		0,478		0,475		0,133		0,380		0,361	
Teneur g. m ³ (N ² H)	235		240		225		236		238		230		11,9		12,4	
Maquenne { N nitrique g.	—		0,035		—		0,1048		0,0504		0,0427		—		0,0212	
{ N de N ² g.	0,0952		0,064		0,087		0,1163		0,0514		0,0371		0,024		0,0156	
{ N de NO ² g.	0,0958		0,064		0,101		0,1163		0,0514		0,0371		0,028		0,0156	
Clouez { N de NO g.	0,0006		0,0028		0,0002		0,0025		0,002		0,0021		0,0018		0,0027	
{ N de NO ² g.	0,001		0,0032		0,0006		0,003		0,0027		0,0023		0,0024		0,0028	
Ballon d'aspiration g.	0,032		0,090		0,0084		0,0351		0,0176		0,0141		0,004		0,0096	
{ (NO)	(NO)		(NO)		(NO ²)		(NO)		(NO)		(NO)		(NO ²)		(NO)	
R o/o	37,3		38,6		57,7		59,2		59,5		60,6		57,2		58,6	

(1) Gaz appauvris par 5 barbotages dans l'eau et par addition d'air.

dence les corrections à introduire du fait de la rétention incomplète de l'azotyle par l'amine.

On remarquera que si l'on néglige cette correction on trouve un rapport R plus faible que le rapport corrigé et on procède ainsi à une compensation de la réaction accessoire des produits nitreux sur la vapeur d'eau qui tend à faire admettre pour les vapeurs nitreuses un taux d'oxydation légèrement supérieur à la valeur instantanée. Lorsque la vitesse d'aspiration est inférieure à 0,7 l./m., les variations observées sur R ne dépassent pas les limites d'erreurs imputables aux seules analyses indirectes employées dans la méthode par absorption sulfurique ou diazoïque.

Emploi d'atmosphères en évolution à basse teneur. — Le dispositif complémentaire, barboteur Cloez à sulfurique, devient alors indispensable : les chiffres trouvés pour le contenu du Cloez interviennent en effet sur un total d'oxydes d'azote très faible, leur influence relative est grande comme le montrent les deux premières prises simultanées du tableau n° XI effectuées sur des atmosphères en évolution. L'erreur relative entre le rapport brut et le rapport corrigé qui est de 5,2 o/o avec une vitesse de 0,271 l./m. d'aspiration monte à 17 o/o lorsque cette vitesse passe à 0,775 l./m.

Comparée à la méthode d'absorption sulfurique, la méthode d'aspiration diazoïque appliquée à une atmosphère à basse teneur fournit pour des vitesses peu différentes d'aspiration des valeurs très concordantes du rapport corrigé d'oxydation ainsi que le montrent les deux dernières colonnes du tableau n° XI. On remarquera que, dans l'absorption sulfurique, le ballon aspirateur apporte 0 g. 0033 d'azote qu'on a attribué à NO parce que le prélèvement simultané par diazotation indique qu'on doit opérer ainsi. Mais si l'absorption sulfurique se faisait seule, on ne saurait si cet appoint d'azote devrait compter comme NO ou comme NO². C'est la difficulté rencontrée plus haut et que l'emploi de la méthode diazoïque permet de résoudre toujours parce

qu'elle impose aux vapeurs nitreuses arrivées au stade critique d'analyse vis-à-vis de SO^4H^2 , une dislocation qui les amène à un état où cette méthode peut être employée.

TABLEAU XI

*Analyses comparatives d'atmosphères en évolution
à basse teneur par absorption diazoïque (chl. d'aniline)
et par absorption sulfurique.*

	1	2	3	4
Méthode d'absorption.	Diazoïque	Diazoïque	Diazoïque	Sulfurique
NH^3 o/o avant catalyse	9,1	9,1	9,1	9,1
Volume aspiré l. . .	23,26	24,35	23,49	22,558
Vitesse d'aspir. l./m.	0,775	0,271	0,318	0,403
Teneur g./m ³ (NO^2H).	12,4	12,9	12,1	9,9
Ma- quenne {	N nitrique g.	0,013	0,0229	0,019
	N de NO g. .	0,0156	0,015	0,0134
	N de NO^2 g. .	0,0156	0,015	0,0134
Cloeze {	N de NO g. .	0,0054	0,0018	0,0032
	N de NO^2 g. .	0,0059	0,0021	0,0032
Ballon d'aspiration g.	0,0084	0,0131	0,01205	0,0033
R. corrigé o/o . . .	54,3	57,3	55,5	55,6
R. brut o/o	44,9	54,3	50,6	60,6

Remarque I. — Le barbotage des gaz à allure rapide à travers l'acide sulfurique ou les solutions d'amine salifiées provoque au bout d'un quart d'heure des mousses dangereuses pour l'exécution correcte de la détermination; aussi pour les atmosphères à basse teneur où l'aspiration peut durer 1 h. 1/2, est-il prudent de ne pas dépasser une vitesse de barbotage de 0,700 l. m. bien supérieure à la vitesse qui permettrait une oxydation ultérieure du nitrosyle pendant l'absorption.

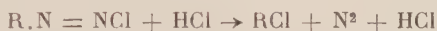
Remarque II. — Les teneurs par mètre cube trouvées à la suite de prises simultanées présentent quelquefois des divergences notables. La recherche des causes de ces différences

nous a montré qu'il fallait incriminer l'étanchéité des robinets montés sur le ballon d'aspiration ; les fuites irrégulières qui se produisent n'ont pas de répercussion sur la valeur du rapport R.

Nous avons été amené à préciser également, lorsque nous avons employé la paratoluidine à des diazotations témoins par le nitrite de sodium, les corrections à apporter aux lectures du volume d'azote dans l'azotomètre. A la correction de tension de vapeur due à la solution de potasse à 30 o/o, il convient d'ajouter la correction de tension due au chlorodérivé qui se forme dans la décomposition du diazoïque. Hantzsch (58) a déjà signalé qu'à côté de :



vient se placer la réaction :



L'étude à laquelle nous nous sommes livré sur cette réaction conduit à indiquer qu'il vaut mieux favoriser la décomposition secondaire que de vouloir l'éviter au prix de réactions qui ne font que déplacer la difficulté ou en introduire de nouvelles.

On adoptera comme valeur de la tension du chlorodérivé à 20° la valeur moyenne de 10 mm. de mercure. Cette correction intervient surtout sur la teneur par mètre cube, elle influence très peu la valeur de R.

Exemple :

	Sans correction	Avec correction
teneur NO^3H g./m ³ . . .	216	213
» R . . .	61,8 o/o	62,0 o/o

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES NITRITES

CHAPITRE PREMIER

LES NITRITES PURS DU COMMERCE

Oswald a étudié en 1914 les divers modes de préparation des nitrites pour déterminer le plus avantageux d'entre eux ; il a conclu que le seul pratique était alors la double décomposition à partir du nitrite d'argent, obtenu lui-même par addition de nitrite de soude, exempt de chlorure, à une solution de nitrate d'argent.

Ce mode de préparation est encore conseillé par Slavina (18) et M. Dodé (84) l'a repris récemment. Les anciennes méthodes par pyrogénéation des nitrates purs, du cobalti ou du nickelonitrite de potassium, par réduction des nitrates par voie sèche (réducteurs gazeux, hydrocarbonés ou métalliques) ont presque complètement disparu. Seule la réduction du nitrite de sodium par le plomb, qui constitue encore un procédé de fabrication de la litharge, a retenu l'attention de quelques expérimentateurs modernes : Yasisato Tawara (19) ajoute de l'anhydre arsénieux au mélange nitrite-nitrate de soude-litharge. Sawa (20) a montré plus spécialement l'effet nuisible de l'acide borique du nitrate naturel sur le rendement en nitrite. G. Tacchini (22) a tenté de catalyser la décomposition des nitrates en nitrites par les oxydes de

métaux présentant deux degrés d'oxydation comme les oxydes de baryum ou de manganèse. Il est évident que ce n'est pas de tels procédés que l'on peut attendre des nitrites purs convenant aux déterminations scientifiques.

Dans le cas de nitrites peu solubles, mais relativement peu stables à la température ambiante comme ceux de cuivre, de manganèse, de cobalt ou de nickel, Clément Duval indique la méthode de double décomposition suivante que nous avons tenté d'appliquer aux nitrites de Zn et de Cu : la solution aqueuse de l'acétate du métal est traitée à froid, au sein d'un solvant convenable, tel que l'alcool, l'acétone, par le nitrite de sodium et l'acétate d'ammonium. Le milieu choisi pour produire la réaction doit abaisser la solubilité du nitrite et éviter son hydrolyse. La liqueur est soumise à un brassage énergique à l'aide d'un courant d'air, jusqu'à ce que le nitrite cherché précipite.

Cet examen montrerait que la seule méthode restée pratique pour la préparation des nitrites purs est la méthode par double décomposition à partir du nitrite d'argent. Elle exige comme corps de départ les nitrites de sodium ou de baryum que les perfectionnements techniques ayant accompagné les progrès des connaissances sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac permettent de fournir aisément.

Cependant l'emploi direct du produit commercial même dit « pur » est impropre aux recherches scientifiques. On en juge aisément par l'analyse chimique des « nitrites purs » du commerce qui nous a fourni les chiffres suivants :

Nitrite de sodium. — Trouvé o/o : N nitreux, 19,88 ; N total, 19,84 ; Na, 33,39 ; CO², 0,84. Calculé pour NO²Na : N nitreux et N total, 20,29 ; Na, 33,33.

Nitrite de potassium. — Trouvé o/o : N nitreux, 14,52 ; N total, 15,29 ; K, 45,67 ; CO², 1,64. Calculé pour NO²K : N nitreux et N total, 16,45 ; K, 45,95.

Nitrite de baryum. — Trouvé o/o : N nitreux, 11,20 ;

N total, 11,31 ; Ba, 55,2. Calculé pour $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, H^2O : N nitreux et N total, 11,31 ; Ba, 55,5.

Nitrite de calcium. — Trouvé o/o : N nitreux, 14,95 ; N total, 16,7 ; Ca, 20,9 ; H^2O , 17,7. Calculé pour $(\text{NO}^2)^2\text{Ca}$, H^2O : N nitreux et N total, 18,66 ; Ca, 26,7 ; H^2O , 12,0. Calculé pour $(\text{NO}^2)^2\text{Ca}$, 4 H^2O : N nitreux et N total, 13,71, Ca, 19,63 ; H^2O , 35,3.

Les nitrites de potassium et de calcium paraissent considérablement altérés. L'explication de cette altération est vraisemblablement la suivante : sur les installations d'acide nitrique synthétique les nitrites ont d'abord été séparés comme produits de récupération des gaz de queue auxquels on fait subir un lavage alcalin ; ils contiennent alors, soit un excès d'alcali libre ou carbonaté, soit du nitrate de soude ayant pour origine ou bien une réaction secondaire des oxydes d'azote sur la vapeur d'eau, ou bien des acidifications locales dues aux vésicules d'acide nitrique, ou enfin un contrôle insuffisant du taux d'oxydation des oxydes d'azote.

§ 2. — Purification des sels commerciaux.

On peut chercher à améliorer la qualité des produits commerciaux par cristallisation : l'opération est souvent laborieuse et fréquemment inefficace.

Purification du nitrite de sodium. — On essaie la recristallisation fractionnée en milieu aqueux, la grande solubilité du nitrite affecte fortement les rendements qui sont en moyenne de 60 o/o. En outre, si l'on opère en vase ouvert la carbonation ne permet pas de dépasser une teneur limite en nitrite de sodium.

Après 1 recristallisation NO^2Na o/o = 99,16

Après 2 recristallisations NO^2Na o/o = 99,28

Après 3 recristallisations NO^2Na o/o = 99,35

Après 4 recristallisations NO^2Na o/o = 99,37

Si l'on tente de séparer le carbonate de soude par de l'alcool à 50 o/o dans lequel il est peu soluble, on trouve que l'alcool de dissolution contient un nitrite titrant 99,45 o/o. Si l'on emploie de l'alcool à 80 o/o afin de diminuer encore la solubilité du carbonate sans faire tomber exagérément les rendements en nitrite, on obtient un corps qui titre 99,70 o/o et que nous considérons comme un corps pur.

La progression de la purification du nitrite de sodium peut être observée par la détermination du point de fusion. Un sel à 97,25 o/o fond à 277°. Un sel à 99,70 o/o fond à 282°.

Purification du nitrite de potassium. — Nous avons vu que la principale impureté du sel commercial est le carbonate.

La purification par recristallisation en milieu aqueux après concentration à l'ébullition en vase ouvert se fait avec de très mauvais rendements : 9 à 10 o/o. Le sel est très soluble et la teneur du produit ne s'élève que lentement, sans dépasser 95 o/o. On obtient :

Après 1 cristallisation NO^2K o/o = 93,6

Après 2 cristallisations NO^2K o/o = 94,38

Si l'on emploie l'alcool à 95° on trouve qu'il passe encore des quantités appréciables de carbonate de potassium en solution. Le produit recristallisé dans l'alcool contient 94,6 o/o de nitrite de potassium calculé d'après l'azote nitreux ou 98,5 o/o calculé à partir du potassium.

L'ouvrage de Vanino (29) indique une méthode de purification des sels « purs du commerce » par l'alcool à 25 o/o ; il est nécessaire de maintenir l'ébullition pendant sept jours. Il se fait deux couches : alcool dissolvant le nitrite et solution aqueuse-alcoolique qui doit retenir tout le carbonate de potasse. La méthode est longue et ne nous a jamais donné de sel de titre supérieur à 96 o/o.

Si on essaie une extraction par l'alcool à 95° à chaud, le

nitrite de potassium se sépare par refroidissement sous formes d'arborescences volumineuses. Il titre 99,9 o/o d'après la teneur en azote nitreux et 99,84 o/o d'après la teneur en potassium. Les rendements de la cristallisation sont extrêmement médiocres en raison des faibles solubilités. Dans l'alcool bouillant (79°50) on a trouvé que la solubilité était de 2,3 o/o, alors qu'à la température ordinaire (25°) cette solubilité est de 1,29 o/o.

Purification du nitrite de baryum. — L'impureté du sel commercial est soit un peu de nitrate de baryum, soit un peu de baryte. Une simple recristallisation fournit un corps exempt de nitrate, et neutre à la phénolphtaléine.

La facilité de purification de ce sel, fait comprendre son emploi fréquent dans les préparations par double décomposition.

Purification du nitrite de calcium. — La cristallisation des solutions de nitrite de calcium est extrêmement laborieuse. Les solutions chauffées à l'air libre se troublent par suite de la carbonatation et d'un commencement d'hydrolyse ; il est nécessaire de faire les concentrations sous vide. Les solutions refusent en général de cristalliser si on ne procède pas à leur ensemencement par des germes qu'on se procure aisément par addition d'alcool à une solution concentrée de nitrite de calcium, puis évaporation de cette solution.

La recristallisation n'élimine encore qu'assez lentement l'impureté principale : le nitrate de chaux ; après deux recristallisations on trouve :

Azote nitreux = 16,19 o/o. Azote total = 16,75 o/o.

CHAPITRE II

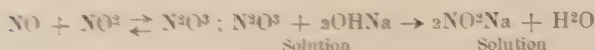
ESSAIS DE PRÉPARATION SYSTÉMATIQUE DES NITRITES
DES PREMIER ET DEUXIÈME GROUPES
A PARTIR DES VAPEURS NITREUSES

Dans les cas les plus favorables, on est donc amené à recristalliser des liqueurs souillées de nitrate ; c'est une opération qui ne conduit pas toujours du premier coup à un sel très pur, nous l'avons vu précédemment. Nous avons tenté alors, fort des connaissances analytiques exposées dans la première partie de ce travail, d'obtenir des liqueurs exemptes de nitrate et d'alcali libre ou carbonaté, à partir des gaz d'oxydation catalytique de l'ammoniac, que nous avons fait agir directement sur les solutions d'alcalis libres ou carbonatés ou sur les suspensions d'hydroxydes ou carbonate.

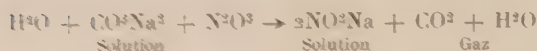
C'est une adaptation des connaissances modernes sur les oxydes d'azote au procédé de préparation des nitrites indiqué par Divers en 1899 et que la Badische Aniline und Soda Fabrik et la Salpetersäure Gesellschaft ont breveté en 1907 (23). Le procédé n'a jamais donné lieu à la publication d'une étude systématique sur la préparation des nitrites : M. Oswald l'avait jugé à l'époque de son étude « long, incommode et dispendieux ». Cependant, il nous a permis de nous affranchir de la purification des nitrites commerciaux en même temps qu'il nous a fourni en quantité des sels non suspects quant à l'origine et à la pureté.

Nous ne reviendrons pas sur l'énumération des propriétés des oxydes d'azote composant les « vapeurs nitreuses » rappelées dans le chapitre II de la première partie relatif à l'analyse de ces vapeurs. Les traités modernes les exposent

ou deval. La préparation de nitrite exempt de nitrate par action de vapeurs nitreuses sur les alcalis libres ou carbonatés repose sur les équations de principe :



et



Ainsi qu'il résulte de ces équations et des résultats observés dans l'étude analytique par l'absorption alcaline, on aboutira certainement à une liqueur exempte de nitrate en observant les précautions suivantes :

1° On arrête la réaction avant apparition d'acidité évitant ainsi l'hydrolyse de l'acide nitreux donnant naissance à du nitrate.

2° Les réactions secondaires sur la vapeur d'eau aboutissant à l'acide nitrique seront réduites au minimum en employant des gaz d'oxydation très chauds. Cette condition facilite l'emploi de gaz au le rapport $R < 50 \text{ o o}$, et évite la formation de vésicules d'acide nitrique.

Voici comment nous avons réalisé ces essais de préparation systématique des nitrites.

§ 1. — Installation productrice de vapeurs nitreuses.

Nos premières tentatives ont été faites sur les vapeurs issues d'un appareil industriel. Mais il est difficile de dériver du circuit une fraction régulière des vapeurs que l'on prélève immédiatement après la toile de platine. Travaillant par aspiration, c'est-à-dire ayant à lutter contre la dépression variable provoquée par un ventilateur de queue, on risque des rentrées intempestives d'air dans les appareils, c'est

pourquoi nous avons préféré monter une petite installation de laboratoire permettant d'oxyder jusqu'à 1 m^3 à l'heure du mélange air-ammoniac (Fig. 1).

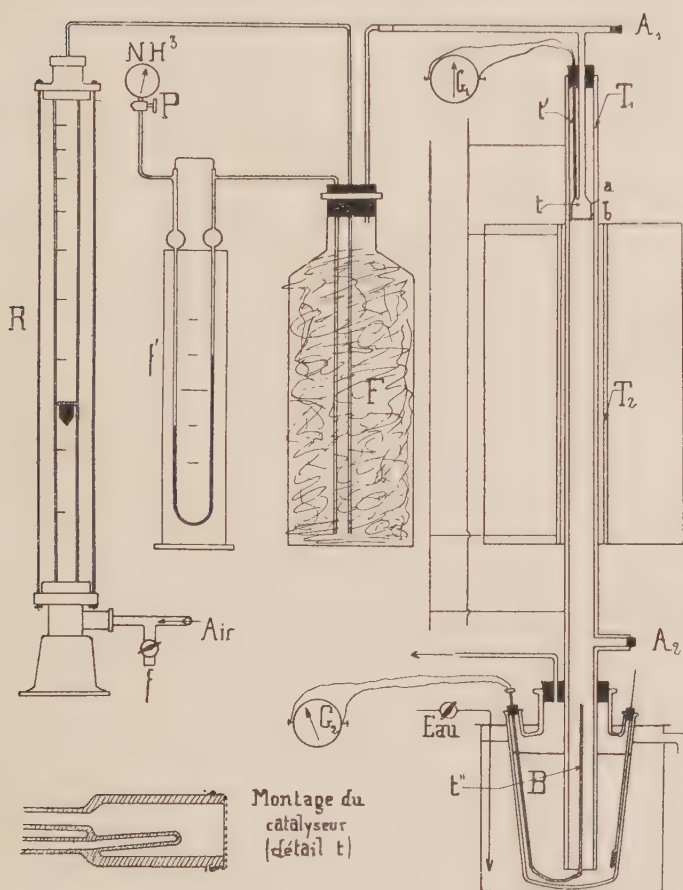


Fig. 1.

L'air est fourni par une conduite d'air comprimé qui est branchée sur le rotamètre R; une fuite latérale f permet le réglage exact du débit d'air à la valeur désirée.

L'ammoniac provient d'une bouteille de gaz liquéfié ; le passage dans un détendeur permet le réglage précis du débit par action sur le pointeau P. Le débit est mesuré à l'aide d'un fluxmètre f' préalablement étalonné par dosage acidimétrique du gaz. L'air et l'ammoniac arrivent au fond du flacon F de 10 litres de capacité, et se mélangent après être passés sur les tessons de verre remplissant le flacon, qui ajoutent à leur rôle de mélangeur celui de déshuileur pour l'ammoniac et de dépoussiéreur pour l'air. Cette épuration est imparfaite. A la longue les fines poussières d'oxyde de fer, provenant de la conduite d'air comprimé, viennent se fixer sur le catalyseur qui prend plus difficilement son régime de fonctionnement. Un lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau suffit à lui faire retrouver son activité normale.

Le brûleur à ammoniac proprement dit est constitué par 2 toiles de platine rhodié à 3 600 mailles au centimètre carré, fixées sur l'extrémité d'un tube t de silice fondue portant une gorge extérieure, et sur laquelle elles sont appliquées par serrage énergique d'un fil de platine. A l'aide du chalumeau oxyhydrique, on a soudé à l'intérieur du premier tube t de silice fondue un tube de même nature qui sert de gaine à un couple thermo-électrique, permettant de repérer la température du mélange avant catalyse. L'ensemble de ce brûleur relié au flacon de mélange air et ammoniac glisse exactement dans un tube de silice fondue T_1 ayant 1 m. de longueur et 1 cm. 8 de diamètre intérieur.

On a monté sur T_1 un enroulement de 7 m de longueur en fil RNC³ 5/10 et on calorifuge ce premier enroulement à l'aide de 2 couches de toron d'amiante ; on a soin de laisser une solution de continuité ab dans ce calorifuge à la hauteur du catalyseur. Enfin, T_1 peut glisser à l'intérieur d'un tube de diamètre plus grand T_2 , portant également une résistance chauffante et très fortement calorifugée de manière à pouvoir maintenir dans une zone déterminée du tube de

réaction une température aussi élevée que l'on veut. L'ensemble du convertisseur ainsi constitué est monté en position verticale grâce à un support approprié. De la sorte, tous les produits de l'oxydation s'écoulent par le bas de l'appareil. Travaillant toujours en pression, nous n'avons plus à redouter les rentrées intempestives d'air sur le circuit gazeux.

La mise en marche de l'appareil se fait de la façon suivante :

On ouvre d'abord l'air, la résistance de chauffage sur le tube de 1 m. étant en service, on promène sur la partie *ab* la flamme chaude d'un bec Bunsen, on ouvre l'ammoniac en forçant son débit ; la toile s'allume. On est averti du fonctionnement de l'appareil, à la fois par les vapeurs rouges qui s'en échappent et par l'incandescence de la toile aisément visible à travers la silice.

L'oxydation s'entretient d'elle-même, la précaution qu'on a prise de séparer le circuit électrique du tube T_1 du circuit électrique du manchon mobile T_2 permet le chauffage préalable du mélange air-ammoniac sans destruction de ce dernier gaz. La surchauffe locale initiale ne provoque cette destruction que dans les premiers moments. Ce mode opératoire évite la formation intempestive de nitrite d'ammonium, dont les fumées blanches encombrement l'appareil pendant une heure, si on a commencé la catalyse avec une toile de platine insuffisamment chauffée.

On dispose donc, à la sortie du tube de 1 m., de vapeurs nitreuses dont on peut faire varier la composition, la température et même l'état d'oxydation dans des limites assez larges.

A l'aide de ces vapeurs on peut procéder à la saturation de corps alcalins, ou bien après barbotage dans l'eau et insufflation d'air supplémentaire ou d'azote, on peut appauvrir la richesse en oxydes d'azote, modifier l'état d'oxydation par passage dans des espaces morts et observer les variations de

cet état d'oxydation. Ce dispositif nous a servi à l'étude analytique des variations du rapport R, que traite la première partie de ce travail.

Contrôle du pourcentage d'oxydation de l'ammoniac. — Pour être certain que la qualité des produits que nous voulions obtenir ne pouvait être altérée par un mauvais fonctionnement de la toile de catalyse, nous avons procédé à la détermination du rendement d'oxydation de notre installation. Pour cela nous avons employé une méthode qui utilise les techniques conjuguées de la détermination en poids, et de la méthode en volume décrite par des auteurs comme Lunge (33), Sanfourche (31) et Gavelle (32).

Les prélèvements de gaz sont faits par les ajutages A_1 et A_2 prévus à cet effet. A l'ajutage A_2 on peut substituer un tube de prise en quartz introduit par l'extrémité inférieure du tube de silice de 1 m. Si on veut connaître la température des gaz après catalyse en un point quelconque du tube laboratoire, même pendant la saturation de liqueur alcaline, on remplace le tube de prise par une gaine étanche de couple l'' : la tête du couple est ramenée à l'air libre grâce à un tube de caoutchouc qui trempe dans le liquide du ballon de saturation B réfrigéré par un courant d'eau.

Nous avons trouvé comme rendement d'oxydation de cette installation un chiffre moyen de 92 o/o. La température du mélange air-ammoniac était en moyenne à l'entrée de 180° et avant passage dans la solution alcaline le gaz avait une température que le chauffage extérieur pouvait faire osciller entre 170° et 450°.

Afin de vérifier que le montage des toiles de platine sur l'extrémité du brûleur en quartz ne laissait pas passer d'ammoniac non oxydé, nous avons recherché cet ammoniac dans les produits après catalyse. La méthode colorimétrique de Nessler a montré que cette quantité était toujours inférieure à 1 o/o de l'azote total du mélange gazeux ($\text{NO} + \text{NO}^2 + \text{NO}^3\text{H}$) exprimé en acide nitrique.

Contrôle de l'état d'oxydation des gaz. — A la sortie du tube de 1 m., on a appliqué les méthodes d'analyse sulfurique et diazoïque décrites précédemment. Il est bien évident que, pouvant agir d'une part sur le pourcentage d'ammoniac dans le mélange air + ammoniac, d'autre part, sur le débit total air + ammoniac, donc sur la durée de séjour des gaz dans le tube de 1 m., enfin sur la température de ceux-ci, on peut réaliser dans l'atmosphère du ballon B toute une gamme d'états d'oxydation des vapeurs nitreuses.

Nous avons contrôlé qu'il est plus facile, pour faire varier le taux d'oxydation en un point donné du circuit gazeux, d'agir uniquement sur le taux d'ammoniac initial que sur la température des produits d'oxydation par modification du chauffage du manchon extérieur T_2 ou T_4 . On arrive ainsi à avoir dans le ballon B des atmosphères où le rapport varie aisément entre 20 et 70 o/o. On peut donc prétendre disposer régulièrement de vapeurs nitreuses où prédomine le bioxyde d'azote, chose difficilement réalisable par simple réduction de l'acide nitrique. Cette grande fixité et cette grande souplesse dans le rapport des composants nous a facilité la préparation des nitrites purs.

Nous exposerons dans ce qui va suivre la préparation des nitrites purs à partir des oxydes de l'azote dans l'ordre ci-dessous :

- 1° saturation des hydroxydes solubles ;
- 2° saturation des carbonates solubles ;
- 3° saturation des hydroxydes insolubles ou peu solubles ;
- 4° saturation des carbonates insolubles.

En raison de l'importance technique que présente la saturation du carbonate de soude, nous l'étudierons plus particulièrement. De même la préparation du nitrite d'ammonium, réputé instable, sera examinée plus en détail.

§. 2. — Saturation des hydroxydes solubles.

Saturation de la soude caustique. — Des pastilles de soude à l'alcool sont lavées rapidement dans un mince courant d'eau pour décarbonater leur surface, puis introduites dans le ballon B avec une quantité d'eau suffisante pour tout dissoudre. On sature cette solution par les vapeurs nitreuses dont le taux d'oxydation est amené à 40 o/o au maximum. Une fraction de celles-ci est absorbée par la liqueur. La fraction non absorbée est évacuée.

La détermination du rendement d'absorption, fonction de la forme du barboteur, de la concentration, de la température et de la viscosité de la solution, n'aurait d'intérêt que sur un appareil industriel, aussi avons-nous laissé de côté cette question.

On suit la saturation au moyen de prélèvements par la tubulure latérale du ballon B. On y dose l'alcali libre, ou le rapport de l'alcali libre à l'alcali total, suivant la méthode indiquée dans la partie analytique. La réfrigération exercée extérieurement sur le ballon B par un courant d'eau favorise également l'absorption des vapeurs nitreuses et évite l'évaporation de la solution par les gaz chauds. Cette réfrigération provoque la condensation partielle de l'eau provenant de la combustion de l'ammoniac, en sorte que le volume du liquide dans le ballon B augmente au fur et à mesure que la saturation de l'alcali progresse.

Lorsque l'alcalinité du liquide est tombée à N/100, il convient soit de réduire le débit air + ammoniac, soit d'abaisser le taux d'oxydation des gaz en relevant le pourcentage d'ammoniac dans le mélange avant catalyse; de cette manière on ne risque pas de dépasser la neutralité. La solution qui ne présente plus qu'une très faible réaction alcaline à la phénolphtaléine est alors retirée après arrêt du courant

gazeux, et mise à concentrer par ébullition sous pression réduite, afin d'éviter une carbonatation de la liqueur. Par refroidissement de celle-ci, on sépare des cristaux qu'on essore sur turbine et clairce légèrement à l'eau. Si l'on a laissé volontairement un peu d'alcali libre dans la solution, on peut en faciliter le départ par lavage à l'alcool sur turbine; le séchage du sel en est rendu plus facile.

Exemple : une liqueur, neutre à la phénolphthaléine, contenant 50 g. 1 par litre d'azote nitreux contient également 50 g. 05 d'azote total et donne après concentration un nitrite de sodium neutre à la phénolphthaléine titrant 99,6 o/o de NO^2Na d'après l'azote nitreux et 99,7 o/o de NO^2Na d'après le dosage du sodium.

Saturation de la potasse caustique. — On procède avec la potasse de façon analogue, mais comme il est extrêmement difficile de se débarrasser du carbonate ou du bicarbonate dans le nitrite, il vaut mieux décarbonater préalablement la solution de potasse à l'aide d'un peu de baryte, puis séparer le carbonate de baryum. On notera que les solutions concentrées de nitrite de potassium sont très sensibles à l'action du gaz carbonique, aussi faut-il prendre des précautions rigoureuses pendant la concentration des solutions et pendant le séchage du sel. On devra donc exécuter comme précédemment la concentration sous vide et le séchage du sel brut imbibé d'alcool se fera en atmosphère confinée, en plaçant le nitrite dans un ballon qu'on portera dans une étuve à air chaud en y maintenant un vide poussé.

Si au cours de la saturation il s'est formé un peu de nitrate à côté du nitrite, il ne faut pas compter, comme dans le cas du sel de sodium, qu'une simple recristallisation séparera le nitrate; on verra plus loin que les courbes de solubilité relative des deux corps expliquent ce phénomène. Par exemple :

Une liqueur mère contement 11 g. 2 par litre d'azote

nitreux et 11 g. 6 par litre d'azote total, donne un corps dont l'analyse est la suivante :

$$\begin{aligned}\text{Azote nitreux} &= 16,10 \text{ o/o, soit } \text{NO}^2\text{K o/o} = 97,7 \\ \text{Azote total} &= 16,38 \text{ o/o, d'où } \text{NO}^2\text{K o/o} = 1,7 \\ \text{Potassium o/o} &= 45,58.\end{aligned}$$

A partir d'une liqueur très faiblement alcaline et carbonatée qui contenait 8,9 o/o d'azote nitreux et un chiffre égal d'azote total, on obtient un corps qui titre :

$$\begin{aligned}\text{Azote nitreux} &= 16,40 \text{ o/o, soit } \text{NO}^2\text{K} = 99,5 \\ \text{et K} &= 45,5 \text{ o/o, soit } \text{NO}^2\text{K} = 99,4\end{aligned}$$

Saturation de l'hydroxyde de lithium. — La « lithine caustique » n'est soluble qu'à raison de 7 g. Li^2O o/o à température ambiante. Par conséquent on aura une suspension d'hydroxyde de lithium dans la solution. Cet hydrate de lithine qu'on a vérifié exempt de calcium et de baryum, disparaît peu à peu quand progresse la saturation de la solution. On peut arrêter la saturation après son passage en solution ; on obtient une liqueur de nitrite exempte de nitrate mais contenant un excès de lithine. On ne peut pas séparer directement cet excès par précipitation sous forme de carbonate de lithine qui est relativement soluble dans une solution de nitrite de lithium peu concentrée. Mais si on soumet la liqueur à la concentration sous vide, l'alcalinité libre ayant été saturée par un courant de gaz carbonique jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine, il se dépose du carbonate de lithium qu'on pourra séparer, grâce à la propriété qu'ont les solutions de nitrite de demeurer aisément en sursaturation. Par refroidissement et ensemencement de la solution filtrée, qui ne contient pas d'azote nitrique, on obtient un sel neutre titrant :

$$\begin{aligned}\text{Azote nitreux o/o} &= 19,70 \\ \text{Azote total o/o} &= 19,70 \\ \text{Li o/o} &= 9,75\end{aligned} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{aligned} &\text{soit } \text{NO}^2\text{Li, H}^2\text{O} = 99,70. \\ &\text{soit } \text{NO}^2\text{Li, H}^2\text{O} = 99,60.\end{aligned}$$

Saturation de l'ammoniac. — Dans notre appareil d'oxydation catalytique de l'ammoniac, il se fait du nitrite d'ammo-

nium lorsque le catalyseur travaille à température très basse. Mais la récupération ne constituerait pas une source suffisante de sel.

Il est beaucoup plus simple de saturer de l'ammoniaque par les vapeurs nitreuses. Pour éviter que les gaz inertes et chauds barbotant à travers la solution ne chassent l'ammoniac, on maintient une concentration sensiblement constante en dérivant sur le tube d'amenée d'ammoniac un circuit muni d'un fluxmètre qui permet d'envoyer des débits égaux d'ammoniac à la catalyse et à la saturation. Il se fait en même temps dans l'atmosphère du ballon des fumées de nitrite d'ammonium qu'on ne recueille pas, mais qui viendraient obturer le tube de sortie si l'on ne les détruisait pas par chauffage.

La concentration par chauffage sous vide des solutions de nitrite d'ammonium obtenues est accompagnée d'une décomposition. Elle est impossible à conduire sans qu'en fin de concentration la vitesse de décomposition ne l'emporte sur la vitesse avec laquelle s'enrichit la solution. En outre il ne faut pas dépasser la température de 50° sous peine de voir le ballon se vider complètement de son contenu, par suite de la brusque décomposition. L'ignorance où nous nous trouvions des caractères de solubilité du nitrite d'ammonium dans l'eau, nous a fait employer la concentration des solutions par un violent soufflage d'air à travers celles-ci. Il y a départ de l'excès d'ammoniac, et il se produit à la fois une concentration et un refroidissement dû à l'évaporation de l'ammoniac dissous, qui favorisent le dépôt d'un sel titrant 99 o/o sans qu'il reste d'eau-mère ni de base en excès. On verra plus loin que ce sel doit être recristallisé dans l'eau, mais qu'il est inutile d'employer l'alcool absolu pour le dissoudre et l'éther anhydre pour la reprécipitation comme l'a indiqué Sørensen (99).

Saturation de la chaux éteinte. — La chaux provenant de la calcination du marbre est hydratée, puis transformée

en un lait qu'il est inutile de tamiser. Ce lait, soumis à l'action des vapeurs nitreuses s'éclaircit peu à peu pour ne laisser qu'un infime dépôt de chaux en excès; on sépare la liqueur alcaline ainsi obtenue, on sature par un courant de gaz carbonique jusqu'à disparition de la coloration à la phénolphthaléine. Par chauffage et début de concentration le carbonate de chaux dépose, on le sépare par filtration avant de poursuivre la concentration. Au refroidissement, la cristallisation est amorcée par un cristal pur de nitrite de calcium. Par exemple :

Une solution contenant 24,1 o/o d'azote nitreux par litre et 21,05 o/o d'azote total abandonne des cristaux qui présentent les caractéristiques suivantes après clairçage à l'alcool et à l'éther.

$$\begin{array}{l} \text{Azote nitreux : } 13,6 \text{ o/o. } \quad \text{Azote total : } 13,55 \text{ o/o} \\ (\text{NO}^2)^2\text{Ca, } 4\text{H}^2\text{O} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{d'après l'azote nitreux} = 99,5 \text{ o/o} \\ \text{d'après le calcium dosé} = 99,6 \text{ o/o.} \end{array} \right. \end{array}$$

Saturation de la baryte. — Cette saturation est délicate à exécuter sans former de nitrate dans la solution; au contact de l'eau, la baryte anhydre donne des solutions saturées d'octohydrate en gros cristaux. Ces cristaux se dissolvent lentement dans l'eau, au fur et à mesure que les oxydes d'azote saturent l'alcalinité. Ils restent difficilement en suspension, contrairement aux particules d'un lait de chaux, ce qui rend possible l'acidification locale, d'où l'hydrolyse de l'acide nitreux :



Il en résulte la présence de nitrate dans la solution de nitrite. On pare à cette difficulté en diminuant le débit total air + ammoniac à 150 l./h. et en remontant la proportion d'ammoniac du mélange (10 o/o). On sépare par filtration l'excès de baryte et le carbonate de baryte qu'elle contenait puis on traite comme précédemment par le gaz carbonique.

Un nouveau dépôt de carbonate de baryte se fait pendant la concentration : une filtration chaude le sépare. La solution ne contenant pas d'azote nitrique laisse après ensemencement déposer un sel neutre qu'on turbine et qui contient :

$$\begin{array}{l} \text{Azote nitreux : } 11,3 \text{ o/o. } \quad \text{Azote total : } 11,25 \text{ o/o} \\ (\text{NO}^2)^2\text{Ba, H}^2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{d'après l'azote nitreux} = 98,7 \text{ o/o} \\ \text{d'après le baryum dosé} = 99 \text{ o/o.} \end{array} \right. \end{array}$$

Le complément à 100 est constitué par un peu d'eau-mère extrêmement visqueuse qu'il est difficile de séparer des cristaux sans lavage à l'éther anhydre.

§ 3. — Saturation des carbonates solubles.

La saturation d'une solution de carbonate alcalin par les vapeurs nitreuses est une réaction limitée par la réaction inverse :



Cette réaction utilisée par Marie et Marquis (59) a d'abord été contestée par Meunier (60). Elle a été employée par la suite par Bauer (61) pour déterminer la constante de dissociation de l'acide nitreux et Reinders et Vlès (62) ont montré que l'oxydation spontanée des solutions de nitrite de sodium sous l'influence du gaz carbonique et de l'air provenait d'une élévation d'acidité (pH passe de 8,8 à 5,5) qu'explique cette même réaction, laquelle est suivie de l'oxydation de l'acide nitreux ou de ses produits de décomposition.

Nous avons mis en évidence l'action directe du gaz carbonique sur les nitrites humides, en opérant sur le nitrite de potassium. Dès nos premiers essais de purification nous avons observé l'impossibilité de sécher sans altération le produit légèrement humide que l'on passait à l'étuve à gaz à 125°. Le titre du sel séché était inférieur de 1,5 à 2 unités

à celui du sel humide et la substance n'accusait aucune variation de poids.

Exemple :

NO^2K essoré humide = 99,0 o/o. NO^2K sorti de l'étuve = 97,5 o/o.
 CO^2 = présence dans le sel décelée par le chlorure de baryum ammoniacal.

Si l'on prend soin de sécher à 125° dans un courant d'air sec et décarbonaté, on trouve après 8 heures :

NO^2K = 99,36 d'après le titrage au permanganate
 et NO^2K = 99,30 d'après le titre en potassium
 CO^2 = absence.

Porté à 125° — 4 heures, dans un courant de CO^2 sec et non dilué par l'air, on n'observe pas de variation de poids appréciable, le titre du nitrite passe à 99,40 o/o. L'expérience répétée dans les mêmes conditions à 170° ne met en évidence ni perte de poids, ni variation de titre. Le gaz carbonique n'a aucune réaction sur le sel sec.

L'expérience est reprise avec un courant de CO^2 privé d'air, mais qui barbote préalablement dans l'eau. Après 4 heures de passage sur le nitrite porté à 125° le mélange CO^2 et vapeur d'eau ne fait subir au nitrite aucune variation de poids ou de titre, celui-ci étant encore de 99,4 o/o.

Si l'on porte 4 heures à 180° le titre s'abaisse à 99,1 o/o indiquant une très faible altération.

Le gaz carbonique et la vapeur surchauffée n'ont donc pas d'action sur le nitrite.

Enfin l'expérience suivante montre la nécessité d'être en milieu aqueux pour observer l'action du CO^2 sur le nitrite.

Le gaz carbonique, non dilué par l'air, traverse à température de 25° pendant deux heures une solution diluée de nitrite de potassium. Le titre de cette solution baisse et passe de 4 g. 4 par litre à 4 g. 35 par litre.

Le phénomène de décomposition est lié à des phénomènes d'hydrolyse car il s'exagère par élévation de température :

une solution à 80 g. par litre de NO^2K portée à 70° est stable en l'absence de gaz carbonique ; si elle est traversée par un courant de CO^2 pur, pendant 6 h. $1/2$, elle subit une altération et le titre descend à 76,4 g./litre.

Ces observations justifient les précautions que l'on a prises pour concentrer les solutions à l'abri de l'air, et pour précipiter par CO^2 l'excès de bases alcalino-terreuses accompagnant les nitrites correspondants.

Elles indiquent également que le traitement des carbonates solubles par les vapeurs nitreuses ne sera pas, comme dans le cas des hydroxydes, une simple réaction d'acide sur base. La saturation sera limitée par l'existence d'acide carbonique, lequel introduira la possibilité d'acidification défavorable à l'obtention d'une solution de nitrite sans nitrate.

Saturation incomplète des carbonates solubles. — On ne pousse pas la saturation des carbonates solubles au delà de 90 o/o de l'alcalinité totale. Dans ces conditions, on obtient aisément des liqueurs de nitrites exemptes de nitrate, à condition de laisser une fraction de l'alcali bicarbonaté. Par exemple on aura :

	Azote nitreux g./litre	Azote total g./litre	Rapport de l'alcali combiné à l'azote total de la solution
Carbonate de sodium. .	58,7	58,6	90 o/o
Carbonate de potassium .	15,75	15,65	93 o/o
Carbonate de lithium. .	6,2	6,0	95 o/o

Nous n'avons pas jugé utile d'expérimenter sur le carbonate d'ammonium, puisque le mode de concentration ne permet pas l'élimination de l'excès de carbonate.

Les difficultés commencent lorsqu'on veut séparer par concentration et cristallisation fractionnées le nitrite du car-

bonate ; c'est ainsi que les produits de premier jet provenant de la concentration des solutions précédentes présentent les compositions suivantes :

Nitrite de sodium	Nitrite de potassium	Nitrite de lithium
NO ² Na o/o : 93,7 CO ³ Na ² o/o : 6,2 Nitrate : absence	NO ² K o/o : 81,5 CO ³ KH o/o : 17,9 Nitrate : traces	NO ² Li.H ² O : 99,0 CO ³ Li ² : 0,5 Nitrate : absence

Ces chiffres montrent la nécessité :

1^o de pousser la saturation des bicarbonates assez loin pour que leur excès, ou le carbonate formé pendant la concentration, ne vienne pas cristalliser avec le nitrite ;

2^o de connaître les solubilités mutuelles des nitrites et des carbonates ou bicarbonates correspondants qui seront utiles pour mener à bien la séparation des nitrites.

Les sels obtenus sont fortement souillés, sauf dans le cas du nitrite de lithium où la faible teneur en carbonate s'explique par la séparation de ce corps au fur et à mesure que progresse la concentration, comme on l'a vu dans la préparation à partir de la lithine caustique.

Examen détaillé de la saturation du carbonate de sodium.

— Précisons le degré de saturation à obtenir pour pouvoir isoler un nitrite pur.

1^{er} essai : On sature 50 g. de carbonate de sodium par les vapeurs nitreuses où le taux d'oxydation $R = 40$ o/o. Cherchons comment progresse la saturation en contrôlant la réaction du milieu vis-à-vis des indicateurs courants. On a vu dans la partie analytique qu'une solution de nitrite qui contient quelques dixièmes de centimètre cube de carbonate alcalin présente une réaction acide à la phtaléine. La saturation transformant peu à peu le carbonate en bicarbonate, au moins de façon intermédiaire, la disparition de la coloration de la phtaléine, n'est pas *a priori* un indice sûr qui puisse guider la manipulation.

Si l'on emploie d'autres indicateurs, comme le rouge de méthyle qui a un intervalle de virage compris entre $pH = 4,2$ et $6,3$ ou l'acide rosolique dont l'intervalle de virage est compris entre $pH = 6$ et $8,0$ on constate que le premier peut seul donner une indication suffisante quoique le virage soit sensible à la présence de bicarbonate. La teinte rouge prise par le rouge de méthyle dans la solution de nitrite en saturation indique que l'on a franchi la région pour laquelle l'hydrolyse de l'acide nitreux donne de l'acide nitrique, car la décomposition de l'acide nitreux ayant été bloquée immédiatement par addition de soude caustique, on trouve :

$$\text{Azote nitreux o/o} = 2,34. \quad \text{Azote total o/o} = 2,64$$

d'où

$$100 \times \frac{\text{azote nitrique}}{\text{azote total}} = \frac{30}{2,64} = 11 \text{ o/o}$$

On voit par cet essai la rapidité avec laquelle se forme le nitrate dans une solution acide de nitrite.

2^e essai : On sature 138 g. de carbonate de sodium anhydre dissous dans 230 g. d'eau, et l'on suit la composition de la liqueur en fonction du temps. En même temps qu'on procède aux analyses, on essaie de repérer la saturation de la liqueur par acidimétrie en présence d'indicateurs colorés.

On constate :

1^o qu'il apparaît un peu d'azote nitrique (1 o/o de l'azote total) avant que ne soit disparue totalement l'alcalinité carbonatée (liquide alcalin à la phénolphthaléine);

2^o que la proportion de cet azote nitrique ne croît pas, tant que la liqueur reste alcaline au rouge de méthyle;

3^o que le fait d'avoir dépassé légèrement la saturation (liqueur acide au rouge de méthyle), a entraîné encore une fois la présence dans la solution d'une quantité très appréciable de nitrate, par suite de la grande vitesse avec laquelle se fait l'hydrolyse de l'acide nitreux.

3^e essai : On sature encore 138 g. de carbonate de sodium

placés dans 250 g. d'eau. Mais cette fois-ci on coupe la réfrigération sur le ballon de saturation B. La température du contenu s'élève et monte en régime à 70°. On suit les phénomènes comme précédemment à l'aide des indicateurs colorés.

On pouvait penser que l'élévation de température favoriserait la transformation du bicarbonate en carbonate, et qu'on saturerait plus rapidement les solutions. Il n'en a rien été, au contraire la durée de saturation se prolonge parce qu'entre 30 et 70° l'élévation de température retarde sensiblement la formation de N^2O^3 , et que le rendement d'absorption global est surtout sous la dépendance de cette formation.

C'est un moyen commode de terminer la saturation au ralenti, mais il comporte des inconvénients mécaniques : l'évaporation de la solution chaude provoquée par le passage des gaz abandonne des sels qui cristallisent dans le tube plongeur et l'obstruent.

On observe encore l'apparition d'une fraction de l'azote total sous forme d'azote nitrique avant virage de la phénolphtaléine. Lorsque la solution en saturation continue est encore alcaline au rouge de méthyle cette fraction est de 10/o.

Les résultats obtenus par saturation du carbonate par les vapeurs nitreuses dans ces expériences dynamiques sont conformes aux résultats que pouvait laisser prévoir la comparaison des constantes de dissociation de l'acide nitreux : $K = 6 \times 10^{-4}$ à 30° d'après Klemenc (63) et de l'acide carbonique : 1^{er} échelon $K_1 = 3 \times 10^{-7}$ à 18° ; 2^e échelon $K_2 = 1,3 \times 10^{-14}$ à 25° d'après les tables de Landolt.

L'acide nitreux relativement faible déplace l'acide carbonique plus faible dont le départ est favorisé par élévation de température de la solution et barbotage de gaz inertes : cette élimination ne pourra jamais se faire complètement sans élévation de la concentration en acide nitreux qui commencera à se transformer en acide nitrique avant que tout le gaz carbonique dont la présence permanente est assurée par la dissociation du bicarbonate, ne soit chassé.

Essai de séparation de nitrite de sodium de la liqueur précédente. — La liqueur provenant de la saturation précédente contient :

NO^2Na 0/0 = 24,12 ; NO^3Na 0/0 = 0,455 ; CO^3NaH 0/0 = 1,72.

On met cette solution à concentrer sous vide à l'ébullition ; on arrête l'évaporation lorsqu'il s'est fait un dépôt abondant dans le fond du ballon, et on laisse refroidir. Le sel est essoré sur turbine. Après séchage à 120° il est acide à la phénolphtaléine et alcalin au rouge de méthyle ; et il titre :

$\text{NO}^3\text{Na} = 99$ 0/0. $\text{CO}^3\text{NaH} = 0,70$ 0/0.

L'eau-mère est alcaline à la phénolphtaléine et sa composition est la suivante :

$\text{NO}^2\text{Na} = 39,5$ 0/0. $\text{NO}^3\text{Na} = 1,79$ 0/0. $\text{CO}^3\text{Na}^2 = 1,20$ 0/0.

On voit qu'une partie du bicarbonate initial accompagne le nitrite de sodium, tandis que l'autre demeure dans la solution sous forme de carbonate de sodium, la concentration par chauffage transformant la plus grande partie du bicarbonate en carbonate.

Le carbonate reste en solution. L'examen des diagrammes nitrite de sodium-bicarbonate de sodium-eau, ou nitrite de sodium-carbonate de sodium-eau, que nous présentons plus loin, explique ces résultats. Le bicarbonate est très peu soluble dans les solutions concentrées de nitrite de sodium, alors que le carbonate de sodium l'est environ 2,5 fois plus à concentration et température égales.

§ 4. — Saturation des hydroxydes insolubles.

Les oxydes ou les hydroxydes fraîchement préparés et lavés sont immergés dans l'eau du ballon de saturation. Un agitateur permet de les maintenir en suspension, ce que le barbotage des gaz ne suffisait pas toujours à assurer. La réfrigération du ballon est rendue assez énergique pour

que la température de la solution de nitrite obtenue ne dépasse pas 25° afin de réduire les effets de l'hydrolyse, quand celle-ci est possible.

La saturation est conduite de manière à laisser un excès d'hydroxyde qu'on agite au contact de la solution avant de le séparer par filtration. On examine la réaction du filtrat à l'aide de rouge de méthyle. On détermine dans la solution l'azote nitreux et l'azote total ; on en déduit le rapport de l'azote nitrique formé à l'azote total.

L'ensemble de ces déterminations est rapporté dans le tableau ci-contre (XII) : dans la partie A la saturation a été conduite en réglant l'allure du mélange air-ammoniac à 460 l./h. et 9,1 o/o NH_3 (R vapeurs nitreuses = 40 o/o).

Dans la partie B, le débit du mélange air-ammoniac est réduit à 220 l./h. et la teneur en NH_3 a été relevée à 11,9 o/o (R vapeurs nitreuses = 30 o/o).

Sur chacune des liqueurs obtenues, on essaie la concentration sous vide à une température qui ne dépasse pas 50°.

Les oxydes et hydroxydes traités ont donné lieu aux observations suivantes :

Saturation de l'oxyde de cuivre noir, et de l'hydroxyde fraîchement précipité. — Avec l'oxyde de cuivre noir calciné la solution devient fortement acide et capte peu de vapeurs nitreuses. La liqueur de saturation laisse dégager du nitrosyle à température ambiante.

Avec l'hydroxyde de cuivre précipité, la saturation conduite suivant la méthode B donne une solution plus riche en nitrite de cuivre que celle de la méthode A ; mais elle laisse dégager peu à peu à température ambiante des vapeurs nitreuses. Additionnée d'alcool à 95°, cette solution abandonne un produit bleu vert insoluble dans l'eau qui, après lavage à l'éther et séchage sous vide à température ordinaire contient :

Azote nitreux = 1,22 o/o. Azote nitrique = 4,46 o/o.

C'est un sel basique impur.

TABLEAU XII

Saturation des oxydes ou hydroxydes peu solubles dans l'eau par les vapeurs nitreuses.

Corps en saturation	S mol. o/o g. d'eau	A				B			
		n nitreux g./litre	N total g./litre	$\frac{N-n}{N}$ o/o	Réaction finale au R. de méthyle	n nitreux g./litre	N total g./litre	$\frac{N-n}{N}$ o/o	Réaction finale au R. de méthyle
OCu . . .	$6,77 \times 10^{-5}$	0,547	4,84	88,8	Acide	1,63	9,73	83,4	Acide
2OCu, (OH) ² Cu .	—	7,82	13,07	40,2	Acide	11,73	14,68	20,18	Acide
OAg ² . . .	$0,93 \times 10^{-5}$	0,21	4,82	95,7	Alcaline	0,183	4,32	95,70	Alcaline
(OH) ² Gl . . .	$0,46 \times 10^{-6}$	6,70	15,25	56,0	Acide	5,0	7,19	30,5	Acide
(OH) ² Mg . . .	$0,48 \times 10^{-3}$	10,4	16,7	37,8	Alcaline	9,6	13,05	26,4	Alcaline
(OH) ² Zn . . .	$1,26 \times 10^{-6}$	7,62	18,03	30,7	Alcaline	11,80	14,53	13,9	Alcaline
(OH) ² Cd . . .	$1,78 \times 10^{-6}$	21,1	26,1	19,15	Acide	7,0	8,16	14,25	Acide
·OHg . . .	$2,41 \times 10^{-5}$	15,2	18,2	16,5	Acide	40,7	45,1	9,7	Acide
(OH) ² Pb . . .	$0,53 \times 10^{-4}$	8,57	12,03	28,8	Acide	9,31	13,3	28,6	Acide

On rencontre immédiatement une difficulté signalée par les expérimentateurs qui nous ont précédés : l'hydrolyse des solutions de nitrite qu'on observera dans toute cette série d'essais.

Curieux d'isoler le nitrite de cuivre, nous avons essayé la technique par double décomposition de Cl. Duval (*loc. cit.*) en suivant les proportions indiquées par cet auteur : ou bien nous n'avons pas obtenu de précipité, ou bien le précipité bleu lavé à l'alcool, puis à l'éther, prend une coloration blanche : Les produits blanc ou bleu, sont constitués en majeure partie par du nitrite de sodium :

Produit blanc : azote nitreux : 20,21 o/o ; Na : 32,82 o/o

Produit bleu : azote nitreux : 19,33 o/o ; Na : 31,72 o/o

Clément Duval n'a indiqué dans sa thèse que la teneur en cuivre du nitrite qu'il a obtenu, sans préciser la teneur en azote nitreux.

Saturation de l'oxyde d'argent. — Le nitrite d'argent s'obtient très facilement par précipitation du nitrate d'argent par le nitrite de sodium. La préparation par saturation de l'oxyde d'argent au moyen des vapeurs nitreuses n'offre que peu d'intérêt. La suspension, d'abord brune, prend la coloration jaune pâle du nitrite d'argent peu soluble, tandis que le nitrate formé passe en solution, d'où la valeur élevée du rapport $\frac{N-n}{N}$. Le nitrite d'argent enrobe peu à peu

l'oxyde restant et le produit séparé après lavage est impur.

Saturation de la glucine. — Malgré la présence d'un excès de glucine, la réaction de la solution demeure fortement acide et laisse échapper des vapeurs nitreuses à température ambiante.

La décomposition est bien due à l'instabilité de la solution de nitrite de glucinium qui s'hydrolyse. Si on tente de préparer une solution de nitrite de glucinium à partir de nitrite de baryum et de sulfate de glucinium quadrihydraté, on

constate, d'accord avec Vogel (*loc. cit.*), que la forte hydrolyse du sulfate de glucine provoque un départ abondant de vapeurs nitreuses, avant que ne soit ajouté à la solution de nitrite de baryum le tiers de la quantité stœchiométriquement nécessaire de sulfate de glucinium.

On essaie alors l'emploi d'une solution de chlorure de glucinium qui présente une réaction hydrolytique acide beaucoup plus faible que le sulfate. On a encore une fois départ de vapeurs nitreuses. La solution qui ne contient initialement que 5 o/o de son azote sous forme nitrique en révèle 96 o/o après un jour, et le rapport atomique $\frac{\text{azote nitreux}}{\text{glucine}}$ tombe à 0,19 au lieu du chiffre théorique 2.

Saturation de la magnésie. — On calcine à 550° du carbonate de magnésie précipité, lavé. Au contact de l'eau, la magnésie obtenue se laisse hydrater et donne une pâte restant facilement en suspension dans l'eau qui prend une réaction fortement alcaline.

Comme dans le cas de la baryte, on peut constater en saturant directement la liqueur surnageante non filtrée par un acide, en présence de phénolphtaléine, qu'il faut laisser écouler un temps appréciable pour que la solution reprenne une réaction alcaline entre chaque addition d'acide. La dissolution de la magnésie dans l'eau se fait lentement : l'hydrate formé existant sous deux formes d'après Gjaldbeck (64), et la forme stable étant 10 fois moins soluble que la forme instable, ces particularités concourent à favoriser l'acidification locale de la liqueur en saturation malgré la diminution volontaire du débit de vapeurs nitreuses. La proportion de nitrate formé augmente avec le temps bien que la réaction globale soit alcaline : après 4 heures de saturation la solution contient 26,8 o/o de l'azote sous forme nitrique. Après 12 heures cette proportion monte à 36,6 o/o.

Enfin, si l'on poursuit la saturation de la magnésie par les vapeurs nitreuses en tolérant la présence de 30 o/o de

nitrate à côté de 70 o/o de nitrite, on rencontre une autre difficulté lorsqu'on veut procéder à une nouvelle addition de magnésie pour remplacer celle passée en solution. L'addition de magnésie à la solution impure de nitrite provoque la formation d'un produit pâteux dans le ballon de saturation qui capte très mal les vapeurs nitreuses. Il se fait vraisemblablement un sel basique. Il est nécessaire de vérifier que la proportion élevée de nitrate trouvée à côté du nitrite n'est bien due qu'à l'acidification locale des liqueurs et non pas à la fois à ce phénomène et à celui de la décomposition hydrolytique à température ambiante des solutions, qui a déjà été signalée par Lang et Hampe.

Par double décomposition entre Cl^2Mg et NO^2Ag on obtient aisément des solutions diluées (6 g. 2 $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$ dans 100 cm^3) de nitrite de magnésium qui sont neutres à la phénolphthaléine et où il n'y a pas d'excès d'azote total sur l'azote nitreux.

$$n = 1,475 \quad N = 1,478 \text{ g./100 cm}^3 \text{ à température ambiante.}$$

Si on essaie de les concentrer par ébullition sous vide (700 mm.) on constate régulièrement une décomposition de la solution, dès qu'elle atteint la température de 55° et la concentration 45 o/o. Il apparaît dans toute la masse du liquide de fines bulles constituées par du nitrosyle qui s'oxyde au contact de l'air, il n'y a plus égalité entre l'azote nitreux et l'azote total, et la réaction de la liqueur est devenue légèrement alcaline. Le liquide concentré refroidi à la température ambiante ne laisse rien déposer, même dans le vide sulfurique. Les solutions abandonnées à l'air libre se troublent peu à peu et laissent déposer de la magnésie ou un sel basique gélatineux que leur consistance ne permet pas de séparer par filtration. Pratiquement, on ne peut travailler sur des solutions âgées de plus de huit jours car l'analyse montre la présence de MgO à côté de nitrite et des traces de nitrate.

On voit déjà que le taux élevé de nitrate à côté du nitrite dans les essais de saturation par les vapeurs nitreuses de la magnésie n'est pas dû à l'hydrolyse du sel. Le nitrite de magnésium serait donc plus stable que ne l'indiquent les rares auteurs qui ont essayé de l'isoler.

Nous avons poursuivi nos essais en préparant des solutions de nitrite de magnésium par double décomposition entre le nitrite d'argent et le chlorure de magnésium au fur et à mesure des besoins et à partir des solutions à 45 o/o que fournit l'évaporation sous vide. Ayant établi par analyse thermique que la concentration correspondant à la valeur de l'eutectique était de l'ordre de 30 o/o, on a pu isoler par refroidissement et séparation à 0° un premier hydrate à $9\text{H}^2\text{O}$ (n nitreux = 41,6 o/o contre théorie = 41,8 o/o) qui ne se dépose qu'à condition d'atteindre la température eutectique pour faire cesser la sursaturation. Ce premier hydrate isolé est abandonné à température ambiante ; et par suite des transformations péritectiques que nous avons découvertes, on a pu isoler l'hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$.

Le nitrite de magnésium à $6\text{H}^2\text{O}$ stable entre 12° et 34° fournit à l'analyse les chiffres suivants après lavage à l'éther anhydre :

$$\begin{array}{lcl} \text{Azote nitreux} & = & 12,70 \\ \text{Azote total} & = & 12,65 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{soit } (\text{NO}^2)_2\text{Mg} = 51,7 \text{ o/o} \\ \text{Calculé pour } (\text{NO}^2)_2\text{Mg } 6\text{Aq.} = 51,9 \text{ o/o} \end{array} \right.$$

L'hydrate à 6Aq placé à température ambiante sous un dessiccateur à anhydride phosphorique donne un produit moins hydraté et se décompose peu à peu avec libération de nitrosyle, formation de nitrate de magnésie et de magnésie libre. Nous avons obtenu ainsi un produit titrant :

$$(\text{NO}^2)_2\text{Mg} = 68,6 \text{ o/o} ; (\text{NO}^3)_2\text{Mg} = 1,4 \text{ o/o} ; \text{MgO libre} = 0,8 \text{ o/o}$$

dépourvu de caractère cristallin net, et dont la composition est voisine du nitrite de magnésium à 3Aq qui titrerait 68,4 o/o ; l'existence de ce sel signalé par Lang, Vogel et

Ray serait donc confirmée. Arrivé à cet état, le produit se décompose rapidement sous le dessiccateur, ce qui infirmerait l'existence du sel à $2\text{H}^2\text{O}$, signalé par Hampe.

Saturation de l'hydroxyde de zinc. — Cette saturation donne lieu à des observations analogues à celles faites lors de la saturation de la magnésie. Mais la solution finale (alcaline au rouge de méthyle) abandonne peu à peu un dépôt blanchâtre et prend une odeur nitreuse.

En tentant de préparer le nitrite de zinc par la méthode de Clément Duval, nous avons obtenu comme dans le cas du nitrite de cuivre, un sel blanc que l'analyse prouve être du nitrite de sodium.

$$\text{Azote nitreux} = 19,42 \text{ o/o. } \text{Na o/o} = 32,10 \text{ o/o.}$$

Il y a donc une précision à apporter aux indications données par l'auteur sur sa méthode. Déjà Le Boucher (65) n'avait pu reproduire à partir des indications de Duval le nitrite de nickel et Herrera (65) n'a pu obtenir celui de cobalt.

Nous avons alors repris la préparation du nitrite de zinc à partir de nitrite d'argent et de chlorure de zinc. Les solutions diluées obtenues (64 g. 5 $(\text{NO}^2)^2\text{Zn}$ par litre) mises à concentrer par ébullition sous vide à 60° ou par soufflage d'air à température ambiante abandonnent un faible dépôt blanc d'oxyde de zinc, contenant un peu de nitrite (moins de 3 o/o). Il n'apparaît pas d'azote nitrique dans la solution, tant que la concentration de celle-ci est inférieure à 25 o/o. Par analyse thermique de ces liqueurs on peut déterminer la composition de l'eutectique :

$$\text{glace, } (\text{NO}^2)^2\text{Zn, soit } (\text{NO}^2)^2\text{Zn} = 38,9 \text{ o/o.}$$

Pour éviter l'hydrolyse des solutions par concentration à chaud et pour réduire la durée des opérations à température ambiante, on commence par séparer par congélation fractionnée un liquide voisin de la composition eutectique 36,0 o/o $(\text{NO}^2)^2\text{Zn}$. Cette solution liquide qui ne contient pas initialement de nitrate est mise à concentrer dans le vide sulfur-

que. Elle se trouble peu à peu, puis dégage du nitrosyle ; en même temps, se fait un dépôt blanc de sel basique, et la solution contient par exemple à côté de 43 o/o de nitrate, jusqu'à 18 o/o de nitrite. Si on continue la concentration par dessiccation, l'appauvrissement en nitrite par hydrolyse l'emporte sur l'enrichissement par concentration. L'existence du nitrite $(\text{NO}^2)^2\text{Zn}, 3\text{H}^2\text{O}$ qui n'a jamais été préparé que souillé d'oxyde de zinc par Lang ou Hampe (*loc. cit.*) doit donc être tenue pour douteuse.

Saturation de l'hydroxyde de cadmium. — L'hydroxyde disparaît peu à peu de la suspension, mais la solution subit la décomposition hydrolytique, indiquant qu'on ne peut, par cette voie, atteindre au nitrite $(\text{NO}^2)^2\text{Cd}, \text{H}^2\text{O}$, signalé par Lang et Vogel (*loc. cit.*).

Saturation de l'oxyde jaune de mercure. — L'oxyde jaune de mercure (Codex) disparaît rapidement pendant le barbotage des vapeurs nitreuses. La liqueur filtrée présente un louche indiquant la présence d'un produit basique. Chauffée à 50° sous vide, la liqueur s'enrichit en nitrite mais aussi en nitrate et la solution laisse déposer par refroidissement un sel basique ce qui montre que le nitrite simple mercurieux ou mercurique n'est pas accessible par cette voie.

Saturation de l'hydroxyde de plomb. — Bien que ce métal appartienne au 4^e groupe de la classification périodique nous avons essayé de saturer l'hydroxyde parce que ce dernier présente une réaction légèrement alcaline. Sabatier et Senderens (66) en faisant agir NO sur le bioxyde de plomb en suspension dans l'eau avaient obtenu une solution titrant 4 g. d'azotite, par litre. La solution concentrée sous vide ne leur a donné qu'un azotite basique.

L'hydroxyde passe aisément en solution qui prend une coloration rouge orangée intense. Cette solution s'hydrolyse à température ambiante. La concentration sous vide suivie de refroidissement abandonne un produit jaune cristallin soluble dans l'eau avec un léger louche et qui est un

mélange de nitrate et de nitrite basique de plomb. On trouve :

$$(\text{NO}^3)^2\text{Pb} = 17,3 \text{ o/o. } (\text{NO}^2)^2\text{Pb} = 43,60 \text{ o/o.}$$

Cette composition ne peut faire confondre le produit jaune obtenu avec le nitrosonitrate $(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$, $(\text{NO}^2)^2\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{OH})^2$ obtenu par Fritsche (67) par action des vapeurs nitreuses sur le protoxyde en suspension dans l'eau.

La solution concentrée contient 24,4 o/o de l'azote total sous forme nitrique.

§ 5. — Saturation des carbonates insolubles.

Nos essais ont porté sur le carbonate de calcium, de baryum, de strontium et de magnésium.

Ces corps ont une faible solubilité rappelée dans le tableau ci-dessous (molécule pour 100 g. d'eau).

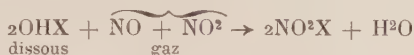
On peut donc s'attendre à trouver des résultats analogues à ceux observés dans l'emploi d'hydroxydes peu solubles. C'est ce que l'expérience vérifie, aussi ne nous attarderons-nous pas sur l'examen des liqueurs qui se présentent comme une solution neutre de nitrite et de nitrate de la même base.

	$\text{CO}^3\text{Ca};$ $s = 1,85$ $\times 10^{-5}$	$\text{CO}^3\text{Ba};$ $s = 0,90$ $\times 10^{-5}$	$\text{CO}^3\text{Sr};$ $s = 0,68$ $\times 10^{-5}$	$\text{CO}^3\text{Mg};$ $s = 1,15$ $\times 10^{-5}$
Azote nitreux <i>n</i>	2 g. 51 par l.	5,86	3,4	2,14
Azote total N.	2 g. 82 »	6,5	3,9	3,22
$\frac{100 \text{ N-n}}{\text{N}}$. . .	11 o/o	10 o/o	12.8 o o	39 o o

Signalons que la solubilisation des divers carbonates s'opère très lentement. La saturation ne progresse qu'avec une vitesse environ quatre fois plus petite que celle observée dans la saturation des hydroxydes correspondants.

§ 6. — Conclusions aux séries d'essais § 1, 2, 3, 4, 5.

1° *Possibilités de préparation des nitrites.* — L'examen des résultats obtenus montre la possibilité de préparer aisément, et en quantité, des solutions de nitrite de Na, K, (NH⁴), Li, Ba, Sr, Ca exemptes de nitrates au moyen de la saturation des bases par les vapeurs nitreuses. La saturation se passe exactement suivant le schéma :

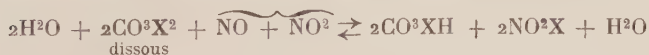


Il y a formation de nitrate :

1° si on laisse s'acidifier accidentellement la liqueur (neutralisation dépassée) ;

2° si la vitesse d'alimentation en produit nitreux est supérieure à la vitesse de dissolution de l'hydroxyde peu soluble (cas de la baryte). Dans les deux cas, l'acidification finale ou locale provoque immédiatement l'hydrolyse de l'acide nitreux.

La saturation des carbonates solubles Na, K, Li conduit à des liqueurs exemptes de nitrate à condition de laisser dans les solutions du bicarbonate. La réaction est équilibrée.



Elle ne peut être complète qu'avec un excès de produit nitreux dans l'acide, ce qui provoquerait encore l'hydrolyse immédiate de l'acide nitreux.

La saturation des hydroxydes insolubles de Cu, Ag, Gl, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb ou des carbonates insolubles Ca, Ba, Sr, Mg en suspension dans l'eau ne peut pas se faire sans formation concomitante de nitrate. La très faible solubilité rapportée dans les tableaux précédents ne permet pas d'éviter les acidifications locales. La proportion de nitrite formé dans les solutions est toujours très importante, mais l'insta-

bilité des solutions ne permet pas de séparer ultérieurement le nitrite, du nitrate qui prend naissance en même temps. La magnésie à réaction cependant fortement alcaline constitue une illustration typique de ces phénomènes.

Ces observations entraînent au point de vue de la préparation des nitrites les conséquences suivantes :

A) On peut isoler directement à partir des solutions neutres de nitrites les sels de Na, K, Li, Ba, Sr, Ca en concentrant par évaporation sous pression réduite qui accélère l'évaporation, protège la solution de la carbonatation et réduit l'hydrolyse.

B) Les solutions de nitrite contenant du bicarbonate exigent une cristallation fractionnée pour l'isolement du nitrite; on ne la mènera à bien que par une connaissance exacte des diagrammes nitrite-nitrate-eau. ou nitrite-carbonate-eau.

C) Les nitrites de : Cu, Ag, Gl, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb ne peuvent être extraits des solutions nitrite-nitrate obtenues par action des vapeurs nitreuses; on doit revenir aux méthodes de préparation par double décomposition qui sont des méthodes de faible rendement.

La connaissance exacte des diagrammes nitrite-eau, en particulier la connaissance de l'eutectique glace-nitrite est alors utile à déterminer pour connaître la possibilité de séparation sans hydrolyse prononcée des sels hydratés à basse température.

2° *Pureté des produits obtenus.* — La méthode générale par double décomposition entre nitrite d'argent et chlorure présenterait alors le maximum de garantie quant à la pureté du nitrite en solution tant que celle-ci n'est pas sujette à l'hydrolyse, ou n'a pas été soumise à une carbonatation. Conformément aux indications d'Oswald le nitrite d'argent se débarrasse bien par lavage de ses impuretés. Le chlorure employé peut être recristallisé. La pureté du nitrite dépend du soin avec lequel on effectue le mélange dans les condi-

tions stœchiométriques, opérations qu'on peut contrôler analytiquement, et de l'observation de certaines dilutions évitant la formation possible de sels doubles comme NO^2Ag , NO^2X , H_2O ($\text{X} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ba}$).

La méthode par saturation à l'aide de « vapeurs nitreuses » met en œuvre des alcalis caustiques plus difficiles à purifier que les chlorures ; avec les carbonates alcalins on doit laisser une certaine quantité de carbonate en solution et veiller à ne pas dépasser la saturation exacte.

La présence de nitrate n'est décelable que par une analyse indirecte ; une fois formé dans la solution, le nitrate ne peut pas être immédiatement éliminé ; le nitrate n'apparaît certainement pas dans les doubles décompositions si la solution ne s'hydrolyse pas. On verra en examinant les propriétés physico-chimiques des nitrites obtenus, que les produits de saturation directe permettent des déterminations rigoureuses ainsi que l'atteste à l'avance leur analyse chimique.

Il y a pourtant une particularité que nous devons rapporter, parce qu'elle nous a beaucoup intrigué.

Il nous a été donné d'observer *exceptionnellement* sur des échantillons de nitrite de sodium et de potassium qu'on trouvait plus d'azote réducteur au permanganate que ne le comportait la teneur d'un nitrite pur, alors que le titre de ce même nitrite déterminé à partir du cation paraissait normal et égal à 99,6 o/o.

NO^2Na	NO^2K	NO^2Am
Azote nitreux $n = 20,55$ o/o Azote total $N = 20,21$ o/o	$n = 16,49$ o/o $N = 16,08$ o/o	$n = 21,8$ o/o $N = 43,0$ o/o
NO^2Na d'après $\left\{ \begin{array}{l} n = 101 \text{ o/o} \\ N = 99,6 \text{ o/o} \\ \text{Na} = 99,7 \text{ o/o} \end{array} \right.$	NO^2K d'après $\left\{ \begin{array}{l} n = 100,0 \text{ o/o} \\ N = 99,7 \text{ o/o} \\ K = 98,5 \text{ o/o} \end{array} \right.$	NO^2Am d'après $\left\{ \begin{array}{l} n = 99,6 \text{ o/o} \\ N = 98,3 \text{ o/o} \end{array} \right.$

Nous avons d'abord pensé à une élimination mal conduite de l'alcool-éther de séchage; car après vérifications soigneuses des liqueurs titrées, on peut affirmer que les différences entre les chiffres d'azote nitreux et ceux d'azote total sont trop grandes, pour les attribuer à la méthode d'analyse indirecte; d'ailleurs une recristallisation dans l'eau atténue ces différences.

En ce qui concerne le nitrite d'ammonium, la différence observée entre azote nitreux et azote total pourrait s'expliquer par le phénomène d'oxydation indirecte signalé par Blanchard (34). Or, en effectuant des mélanges de nitrite de sodium et de sulfate d'ammonium soigneusement recristallisés, nous n'avons pas pu mettre en évidence ce phénomène.

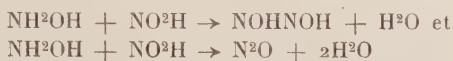
Nous avons songé alors à incriminer les produits intermédiaires de l'oxydation de l'ammoniac, ou les produits de leurs réactions secondaires. La littérature chimique expose à ce sujet les discussions récentes entre Bodenstein (35) et Raschig (36). Pour Raschig le corps intermédiaire qui se forme au chalumeau oxyammoniac, et dont il a prouvé expérimentalement l'existence, est l'imide dont la condensation donne l'hydrazine. Pour Bodenstein, le produit intermédiaire d'oxydation catalytique de l'ammoniac sur le platine serait le nitroxyle. Le nitroxyle peut former de l'hydroxylamine qui a été isolée par condensation dans l'air liquide à côté de HNO^2 et HNO^3 .

Nous avons d'abord vérifié qu'en présence de grandes quantités de nitrites la présence de l'hydrazine peut être caractérisée par l'emploi de l'eau de benzaldéhyde donnant de la benzalazone, corps jaune fondant à 93° , déjà employé par Raschig. En ce qui concerne l'hydroxylamine, la réduction de la liqueur de Fehling qui se fait en milieu alcalin reste un caractère distinctif même lorsque la liqueur contient une quantité massive de nitrite.

A l'aide de ces réactifs, on n'a pu déceler dans les nitrites anormaux analysés plus haut ni l'hydrazine, ni l'hydroxylamine.

Il reste pourtant un corps dont la formation est possible dans notre installation et qui pourrait ajouter son pouvoir réducteur à celui du nitrite formé. C'est l'acide hypoazo-teux qui est relativement stable et dont la présence peut s'expliquer de la manière suivante :

Si on admet l'existence passagère d'hydroxylamine on a :



Si on admet l'existence passagère d'hydrazine on a :



On a constaté par des essais synthétiques que le seul moyen de distinguer qualitativement de petites quantités d'hypoazotite dans de grandes quantités d'azotite est d'employer le permanganate alcalin et froid.

Appliquée aux sels précédents, la méthode indique la présence d'hyponitrite dans les nitrites; après une recristallisation l'eau-mère réduit le permanganate alcalin, la solution du sel ne le fait pas.

En particulier, la solution brute de nitrite d'ammonium ($\text{NO}^2\text{Am} = 65$ o/o) refroidie jusqu'à -27° laisse isoler, par essorage, un produit blanc comme neige qu'on sèche par pression sur papier filtre, et qui ne présente pas la réduction immédiate au permanganate alcalin. Pressé dans des feuilles de papier filtre il titre 98,7 o/o d'après l'azote nitreux, et 98,3 o/o d'après l'azote total, la différence à cent est constituée par l'humidité.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES NITRITES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

En possession d'une méthode nous permettant d'obtenir régulièrement et en quantité appréciable des nitrites alcalins et alcalino-terreux nous avons étudié quelques-unes des propriétés physico-chimiques de ces sels afin d'accorder, si possible, les résultats divergents de la littérature. La connaissance exacte de certaines de ces propriétés a une importance primordiale soit pratiquement dans la préparation des nitrites ou nitrates, soit théoriquement pour des recherches ultérieures que nous nous proposons de poursuivre.

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS DES SELS SOLIDES

ASPECT GÉNÉRAL DES SELS. — Sauf le nitrite d'argent qui est jaune pâle, *tous* les nitrites purs anhydres que nous avons obtenus sont parfaitement blancs à température ordinaire. La nuance jaune qui leur est attribuée par certains traités

provient d'une légère humidité qui les imprègne et qui fait apparaître la coloration jaune des solutions concentrées. Les nitrites indécomposables avant fusion, prennent peu à peu par chauffage une teinte jaune qui tend progressivement vers la coloration jaune des sels, amenés à fusion complète, et qui disparaît par refroidissement et solidification.

Les sels hydratés sont incolores et transparents.

HYGROSCOPICITÉ. — Le caractère d'hygroscopicité pour un corps n'a de sens que si on précise l'état hygrométrique critique comme l'a défini Damiens (69) et comme l'a expérimenté Diesnis (70). Nous nous contenterons de l'observation courante et nous classerons comme très déliquescents les nitrites : NO^2Li ; NO^2Am ; NO^2K ; $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$, $6\text{H}^2\text{O}$; $(\text{NO}^2)^2\text{Ca}$, $4\text{H}^2\text{O}$; comme moins déliquescents les nitrites : NO^2Na ; $(\text{NO}^2)^2\text{Ca}$, H^2O ; $(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$, H^2O et $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, H^2O . Le nitrite anhydre de baryum et le nitrite d'argent ne paraissent pas déliquescents. Les nitrites anhydres de strontium ou de calcium sont déliquescents.

La facile hygroscopicité des sels précités rend impossible la longue conservation de ceux-ci : la couche superficielle de solution saturée qui les recouvre est sensible à l'acide carbonique de l'air et le produit prend à la longue une légère odeur nitreuse. Dans le cas des nitrites alcalino-terreux les sels ainsi altérés se dissolvent en laissant un louche, la réaction de la solution est légèrement alcaline. Le nitrite d'argent est sensible à la chaleur et à l'action de la lumière.

Par séjour des sels hydratés dans un exsiccateur contenant de la ponce phosphorique ou de l'acide sulfurique concentré on arrive à préparer à partir de NO^2Li , H^2O ; $(\text{NO}^2)^2\text{Ca}$, $4\text{H}^2\text{O}$ ou H^2O ; $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, H^2O ; $(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$, H^2O , les sels anhydres correspondants.

DENSITÉ DES NITRITES. — Nous avons repris ces déterminations et les avons confrontées avec celles de nos prédécesseurs. Nous avons employé la méthode du flacon en utilisant comme liquide auxiliaire le pétrole fractionné par

distillation entre 175° et 220° , desséché par contact prolongé avec des filaments de sodium. Il est essentiel de chasser les bulles d'air restées adhérentes aux sels finement cristallisés par maintien d'un vide prolongé au-dessus du flacon à densité.

Nos résultats sont déterminés pour le sel à 0° et rapportés à l'eau à 0° .

	Bureau d_0^0	Oswald d_0^0	Ray (71)
NO^2Ag . . .	4,493	4,542	4,453 à 26°
NO^2Na . . .	2,144	2,168 (f)	2,157 à 26°
NO^2K . . .	1,926	1,912 (f)	1,915 à 25°
NO^2Li . . .	1,793	—	1,671 à 26°
NO^2Am . . .	1,491	—	—
$(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$. . .	3,234	3,52	3,230 à 23°
$(\text{NO}^2)^2\text{Ca}$. . .	2,265	—	2,194 à 34°
$(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$. . .	2,997	—	2,867 à 27°

Les sels hydratés nous ont fourni les résultats suivants :

	Bureau	Oswald	Ray	Eppler (90)
$(\text{NO}^2)^2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$. .	3,164	3,109	3,173 à 23°	—
$(\text{NO}^2)^2\text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$. .	1,723	1,674	—	—
$(\text{NO}^2)^2\text{Sr}, \text{H}_2\text{O}$. .	2,612	2,408	2,645 à 27°	2,986
$(\text{NO}^2)^2\text{Li}, \text{H}_2\text{O}$. .	1,603	1,615	—	—
$(\text{NO}^2)^2\text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$. .	—	—	2,231 à 34°	—

Le calcul d'erreur montre que dans nos conditions expérimentales les densités ne sont connues qu'à 3 unités du 3^e ordre. Pour les sels NO^2Li , NO^2Am très hygroscopiques nous limiterons la détermination à la deuxième décimale.

POINTS DE FUSION. — Les divergences constatées entre les points de fusion donnés par les divers auteurs proviennent vraisemblablement ou de l'emploi de produits impurs, ou de l'absence de contrôle analytique du produit après établissement du diagramme de fusion. Pour que le chauffage ne

puisse porter le produit au delà de la température de décomposition commençante il faut connaître le régime thermique du four parfaitement calorifugé servant à chauffer le creuset contenant le nitrite, élever lentement la température et observer de temps en temps l'aspect du sel : celui-ci boursofle s'il se décompose avant fusion, ou laisse partir de fines bulles de gaz s'il se décompose après fusion. La température est lue soit à l'aide d'un thermomètre ce qui introduit une correction de tige importante, soit déterminée à l'aide d'un couple thermoélectrique récemment étalonné à l'aide de repères thermométriques classiques.

L'emploi d'un couple permet l'enregistrement du refroidissement sur appareil Rengade qui décèle les modifications possibles après solidification.

Voici les températures de fusion corrigées que nous avons observées :

	Trouvé	Déterminations antérieures
NO^2Na	213° Divers (11). 284° Bruni et Meneghini (27). 281°5 Meneghini (72). 282° Amadori (73). 217° Oswald (<i>l. c.</i>). 276°9 Matignon et Marchal (28). 284° Ettinger (74). 280°8 Yu Kagan et Kamishou (75).	
NO^2K	440° Amadori (73). 297°5 Oswald (<i>l. c.</i>). 387°. Ettinger (74). 419° (sel à 96,5 o/o). Bela v. Lenggél (76).	
$(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$	267° 220° Arndt (13). 217° Oswald (<i>l. c.</i>).	
NO^2Li	225° le sel à 99,5 o/o n'est plus qu'à 95,5 o/o après fusion et fond à 210°.	
$(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$	276° le sel se décompose, le produit s'est fritté.	
NO^2Am	se sublime à 75°, se décompose brusquement à 80° ; en tube scellé, prend à 62° le régime de décomposition explosive et détone violemment.	

TRANSFORMATIONS A L'ÉTAT SOLIDE. — L'enregistrement du refroidissement et du réchauffement ont mis en évidence certaines transformations encore inconnues.

On a retrouvé à 165° la modification du nitrite de sodium indiquée à 163° par Bruni et Meneghini (27).

Il existe pour le nitrite de potassium une variété stable au-dessus de 47° qui se présente sous forme d'écailles nacrées. La transformation au-dessous de 47° se fait souvent avec des retards considérables et le sel a une consistance plastique qui explique l'impossibilité de l'écraser au mortier lorsqu'on vient de le chauffer.

Le nitrite de baryum présente à 201° et à 231° deux transformations extrêmement marquées.

Le nitrite de calcium présente une variété stable au-dessus de 138°.

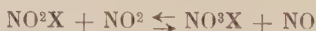
Nous n'avons pas pu déceler de transformation sur les nitrites de lithium et de strontium.

TEMPÉRATURES DE DÉCOMPOSITION COMMENÇANTE. — Nous distinguerons :

1° la température de décomposition hydrolytique des solutions de nitrite que nous préciserons plus loin dans l'étude des diagrammes : nitrite-eau ;

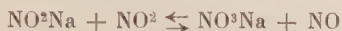
2° la température de dissociation commençante pour les nitrites anhydres ou aqueux cristallisés, qui est accompagnée dans l'air de réactions secondaires.

Divers et Shimidzu (77) ont étudié des phénomènes analogues sur le nitrite d'argent, en élevant la température. Ray et Ganguli (78) ont porté leurs observations sur les nitrites alcalins et alcalino-terreux ; Oswald a précisé le mécanisme des réactions. D'autres auteurs comme Tsentneshver et Pickielny (79) pour les nitrites alcalino-terreux, Tsentneshver et Cherinski (80) pour le nitrite d'argent se sont inquiétés de la réversibilité de la réaction :



Pour ces auteurs la réaction n'est pas réversible et la température de dissociation dépend de la pression de gaz imposée

à l'atmosphère. Au contraire, Szper et Fiszman (81) déclarent réversible la réaction :



mais n'ont examiné que les produits résultants de la phase gazeuse sans doser, dans le nitrate, le nitrite formé ce qui nous paraît une vérification essentielle de la réversibilité.

La réaction entre produits de décomposition et sel est mise en évidence par l'observation suivante : le sel $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$, $3\text{H}^2\text{O}$ se décompose à température ambiante : l'atmosphère confinée d'un flacon bouché qui contient le sel rougit immédiatement par suite de l'oxydation de NO ; NO^2 formé réagit sur le produit solide, l'atmosphère se décolore lentement. L'ouverture temporaire du flacon à l'air permet de renouveler l'expérience plusieurs fois.

Il n'est donc pas surprenant que les chiffres que l'on possède sur les températures de décomposition des nitrites présentent des divergences car ces températures ont été observées dans des conditions différentes. Oswald a observé les températures en travaillant sous vide, Tsentneshver et Cherinsky ont fait leurs déterminations à la pression atmosphérique.

Les résultats que nous donnons concernent la décomposition à la pression atmosphérique. On a observé la température pour laquelle un courant d'air sec passant lentement au contact d'un nitrite dont on élève progressivement la température, bleuit une solution d'iodure amidonné placée dans un barboteur.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

Ag	Na	K	Am	Li	Ba	Ca	Sr	Mg	Observ.
----	----	---	----	----	----	----	----	----	---------

Oswald :

60°	320°	350°	—	185°	235°	220°	240°	—	ss vide
-----	------	------	---	------	------	------	------	---	---------

Tsentneshver :

—	—	—	—	—	326°	389°	362°	—	1 atm.
---	---	---	---	---	------	------	------	---	--------

Bureau :

105°	370°	460°	fuse à 80°	200°	270°	250°	350°	ambiante	1 atm.
------	------	------	------------	------	------	------	------	----------	--------

On remarquera la forte divergence des chiffres relatifs aux nitrites de potassium et de calcium, que ne suffit pas à expliquer la différence des modes opératoires.

DONNÉES THERMOCHIMIQUES. — Si l'on excepte les déterminations récentes de Dodé (84) il y a peu de mesures systématiques sur la thermochimie des nitrites.

Chaleur de neutralisation de l'acide nitreux par les bases. — Swietoslawsky (83), Matignon et Mlle Marchal (*loc. cit.*) donnent respectivement pour valeur de la chaleur de neutralisation moléculaire de l'acide nitreux par la soude 10,2 et 11,1 calories. M. Dodé a montré que cette chaleur de neutralisation pour l'acide nitreux dissous par les bases dissoutes est pratiquement indépendante de la base utilisée; elle est égale à + 10,65 calories.

Utilisant comme calorimètre un vase Dewar placé dans une enceinte isolée et adoptant pour détermination de la valeur en eau la chaleur de neutralisation de NaOH N₁₀ par HCl N/10 à 18° déterminée par Wörmann (97), nous avons procédé à la vérification des chiffres de M. Dodé dans les cas particuliers de la neutralisation par la soude et la baryte. Les expériences sont exécutées à 20° en moyenne et la concentration des liqueurs n'est jamais supérieure à 0,05 N.

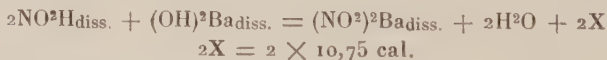
1° Nous avons observé directement la réaction :



Admettant d'après Berthelot que l'on ait :



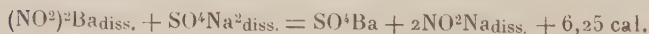
on déduit aisément pour la chaleur X dégagée dans la neutralisation suivante :



M. Dodé indique :

$$\text{X} = 2 \times 10,55 \text{ cal.}$$

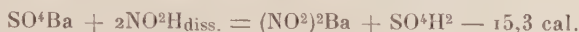
2° Nous avons observé directement la réaction :



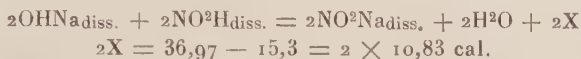
Adoptant pour chaleur de neutralisation de liqueur 0,25 N, la valeur de Mathews et Germann (98)



Combinant avec notre précédente détermination



on obtient par addition :

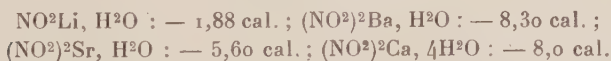


M. Dodé donne $2\text{X} = 2 \times 10,65 \text{ cal.}$

Chaleur de dissolution des nitrites. — L'extrême solubilité des nitrites (sauf NO^2Ag), leur facile solubilisation favorise ces déterminations. On détermine auparavant la capacité en eau du système calorimétrique (Dewar, agitateur, thermomètre, eau) en adoptant comme étalon les valeurs des chaleurs de dissolution de ClNH^4 et NO^3Am de Thomsen à 18°.

Nos déterminations sont exécutées à la température moyenne de 20° et s'entendent pour une molécule-gramme de sel dans 400 ou 800 molécules-gramme d'eau suivant que le cation est uni ou bivalent.

Nitrites hydratés. — Berthelot a donné pour le seul nitrite $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, H^2O dans 800 molécules d'eau à 12° le nombre — 8,6 cal. Nous avons trouvé :



Nitrites anhydres. — Jusqu'aux déterminations récentes de Dodé (*loc. cit.*) on ne connaissait que les chaleurs de dissolution de NO^2NH^4 , $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, NO^2Ag . Voici les résultats comparés des mesures effectuées dans les conditions de dilution indiquées plus haut sauf pour NO^2Ag peu soluble.



Berthelot :



Dodé 12° :

$$- - 3,55 - 3,68 + 2,20 \quad - - 5,7 - 2,20 + 1,52$$

Bureau 20° :

$$- 9,0 - 3,57 - 3,40 + 2,38 - 4,82 - 5,56 - 2,04 + 2,04$$

La dessiccation des nitrites s'étant effectuée à 80° sous vide phosphorique, nous avons vérifié que pendant le long séjour nécessaire à cette opération il ne s'était pas produit de décomposition (absence d'alcalinité libre, égalité de titre de l'azote nitreux et de l'azote total). Les plus fortes divergences constatées (sels de Ca, K et Li) ne sont pas imputables à une altération chimique.

La détermination relative à NO^2Ag est entachée d'erreur en raison de la lenteur de dissolution du sel et de l'importance relative que prennent les corrections dans la différence de température corrigée.

Chaleurs d'hydratation. — On déduit aisément des résultats précédents la valeur des chaleurs d'hydratation des nitrites de lithium, baryum, strontium, calcium.

$$\begin{aligned} \text{NO}^2\text{Li}, \text{H}_2\text{O} &= 4,26 \text{ cal.}; (\text{NO}^2)^2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O} = 2,74 \text{ cal.}; \\ (\text{NO}^2)^2\text{Sr}, \text{H}_2\text{O} &= 3,56 \text{ cal.}; (\text{NO}^2)^2\text{Ca}, 4\text{H}_2\text{O} = 10,04 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Chaleurs de formation. — Admettant pour chaleur de formation de l'acide nitreux le nombre de Berthelot et, pour chaleur de formation des hydrates des bases dissoutes celles de la table de Landolt, on calcule aisément la chaleur de formation Q de tous les nitrites précités à l'état dissous, au moyen d'équations telles que :

$$\begin{aligned} \text{N} + \text{O}^2 + \text{Aq} &= \text{NO}^2\text{H}_{\text{diss.}} + 30,3 \text{ cal.} \\ \text{Na} + \frac{\text{O}}{2} + \text{Aq} &= \text{OHNa}_{\text{diss.}} + 78,3 \text{ cal.} \\ \text{NO}^2\text{H}_{\text{diss.}} + \text{HONa}_{\text{diss.}} &= \text{NO}^2\text{Na}_{\text{diss.}} + \text{H}_2\text{O} + 10,83 \text{ cal.} \\ \text{H}_2\text{O} &= \text{H} + \frac{\text{O}}{2} - 34,07 \text{ cal.} \\ \hline \text{N} + \text{O}^2 + \text{Na} + \text{Aq} &= \text{NO}^2\text{Na}_{\text{diss.}} + \text{Aq} + 85,06 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Soit Q' la chaleur de formation des chlorures correspondants dissous à partir du chlore gazeux, le module de substitution de Favre et Silbermann est $K = Q' - Q$. On peut le calculer à partir des données thermo chimiques de Berthelot pour les nitrites de baryum et d'ammonium; on trouve $K = 12,57$ et $12,72$ ce qui indiquerait la possibilité de connaître indirectement la chaleur de formation des nitrites. Les résultats ci-dessous montrent au contraire que la loi de Favre et Silbermann ne s'applique pas aux nitrites. Une coïncidence fortuite avait pu jusqu'ici laisser croire le contraire.

	<u>Li</u>	<u>Na</u>	<u>K</u>	<u>Sr</u>	<u>Ca</u>	<u>Ba</u>
Q	94,16	85,06	87,66	184,96	184,26	183,05
Q'	102,25	96,58	101,26	195,84	201,3	199,47
$K =$. . .	8,09	11,52	13,60	10,88	17,04	16,41

CHAPITRE II

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES BINAIRES : NITRITES-EAU

On ne possédait jusqu'au travail d'Oswald que des indications isolées sur la solubilité des nitrites alcalins et alcalino-terreux dans l'eau. Depuis, un chimiste de la Société Norvégienne de l'azote, Helberg (85) a repris l'étude du diagramme nitrite de sodium-eau et a souligné les fortes divergences qui séparaient, sur la branche de dépôt de la glace, ses résultats de ceux de son prédécesseur. Mis en éveil par la difficulté de faire cesser les sursaturations des liqueurs, nous avons été assez surpris de voir Oswald ne pas ensemençer les solutions et ne pas contrôler par réchauffement, dans les analyses

thermiques, les résultats obtenus par refroidissement. Il paraissait exceptionnel qu'un phénomène comme la solubilité du nitrite de potassium puisse être représenté par une droite depuis -31° jusqu'à 130° .

Nous avons repris l'étude systématique des équilibres binaires nitrites alcalins ou alcalino-terreux-eau. Nous avons conjugué pour cela la méthode thermostatique et la méthode par analyse thermique.

A. La méthode thermostatique consiste à agiter un mélange de sel et d'eau à température constante jusqu'à saturation. Pour réaliser les différentes températures nécessaires à cette étude nous avons adopté deux modèles de thermostats.

Entre 0° et 45° nous disposions d'un thermostat à chauffage électrique à régulation automatique où le brassage incessant de l'eau assurait une constante de température de ± 0.05 . Les éprouvettes contenant l'eau et l'excès de sel sont placées dans le bain du thermostat et un système d'obturation servant en même temps de guide permettait le passage d'un agitateur central mû par un renvoi.

Entre 35° et 140° la constante de la température est obtenue à l'aide de l'ébullition, dans des jaquettes thermostatiques en « pyrex », de liquides préalablement distillés et rectifiés : il est important de surveiller le montage du système de chauffage sous les jaquettes, qui ne doit pas provoquer la surchauffe de la vapeur, laquelle est très sensible par exemple avec l'éther. Les variations de pression atmosphérique étant faibles l'amplitude des oscillations de température ne dépasse pas au cours d'une journée de travail ± 0.1 . L'agitation à l'intérieur du tube jaquette était réalisée individuellement ; l'obturation de l'ouverture supérieure sans condensations, importante à réaliser pour des températures élevées puisque l'agitation se poursuivait pendant 10 à 12 heures, était obtenue à l'aide du dispositif bien connu du joint à mercure permettant la rotation de l'agitateur. Ainsi équipée notre « batterie » rappelait celles utilisées par Tournoux (86).

Pour prélever la solution nous avons utilisé des pipettes densimètres à capillaire préalablement portées à température légèrement supérieure à celle du thermostat puis introduites rapidement dans le tube laboratoire après arrêt de l'agitateur. En général il se faisait une décantation parfaite des cristaux et il n'était pas nécessaire de muir le préleveur d'un filtre à ouate pour arrêter les fins cristaux.

La pipette remplie de solution est pesée ; des étalonnages préliminaires ont donné le poids de la pipette remplie d'eau à la même température (capacité des pipettes = 2,5 à 3 cm³) et permettent d'obtenir immédiatement par quotient la densité d_t' , c'est-à-dire le rapport de la masse de la solution à t° à la masse du même volume d'eau à la même température. Après pesée le contenu de la pipette est mis à volume pour analyse directe de l'azote nitreux et de l'azote total afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de nitrate formé pendant le chauffage. On examine aussi la réaction de la solution à la phthaléine. La détermination directe de l'eau par évaporation d'une quantité pesée de solution suivie de l'analyse du résidu sec a été effectuée sur quelques essais pour contrôle : l'évaporation exige une étuve où la circulation de l'air de séchage ne puisse apporter du gaz carbonique.

Puisque les nitrites donnent lieu fréquemment à des phénomènes de sursaturation, nous nous sommes assurés que nos résultats correspondaient bien à ceux qu'on peut attendre des solutions saturées par les vérifications suivantes :

1° Constance de la densité à plusieurs heures d'intervalle ou dans la répétition d'expériences ; l'erreur absolue expérimentale possible sur la densité est de $\pm 0,001$.

2° Vérification de l'identité de l'état final de la solution en saturant celle-ci à température constante ou à température légèrement supérieure à la température d'équilibre avant de reprendre cette température d'équilibre.

3° Contrôle de la position des courbes par analyse thermique : la disposition des courbes permettant de placer à

l'aide d'une même analyse thermique la température eutectique, la température de transformation péritectique et la température de dépôt primaire.

Enfin, chaque fois que les conditions de température le permettaient, nous avons isolé les sels et examiné la forme cristalline de ceux-ci au microscope.

B. La méthode par analyse thermique a été exécutée à l'aide du montage classique, éprouvette à matelas d'air, pourvue d'un agitateur mécanique différent du thermomètre sensible au $1/20^{\circ}$ de degré. L'ensemble est immergé dans un bain énergiquement brassé dont on peut faire varier très lentement la température par échauffement ou refroidissement. La mauvaise conductibilité des solutions étudiées et la petitesse des phénomènes thermiques au voisinage de la saturation exigent qu'on ne dépasse pas une vitesse d'échauffement ou de refroidissement de $0^{\circ}1$ à la minute pour ne pas manquer l'accident de la courbe correspondant au passage de la phase liquide saturée à la phase non saturée.

Cette faible vitesse d'échauffement permet d'obtenir avec une grande régularité et une grande fidélité les paliers de transition (fusions péritectiques). Pour des compositions globales de solutions correspondant au maximum de durée péritectique, on obtient aisément en employant 20 g. du mélange des paliers qui durent une heure et qui ne diffèrent pas plus de $1/10^{\circ}$ de degré entre le début et la fin de l'observation. On peut alors, dans une deuxième expérience, procéder à l'analyse de la solution prélevée pendant le palier à l'aide d'une pipette munie d'un filtre d'ouate, car il faut séparer la phase liquide d'une bouillie épaisse de cristaux.

La détermination directe des points d'eutexie et la détermination directe des points de transition n'ont jamais été exécutées par nos prédécesseurs. Les températures eutectiques et celles des nouveaux paliers péritectiques que nous avons découverts sont observés d'abord pendant le refroidissement que provoque l'addition progressive de neige carbo-

nique à l'acétone, après ensemencement de la solution quand on en a la possibilité. Dans le cas de paliers péritectiques situés au-dessous de 0° il est souvent nécessaire d'atteindre la température de l'eutectique avant de pouvoir déclencher la transformation péritectique et il faut attendre quelquefois deux heures avant d'arriver à voir s'effectuer dans la pâte épaisse la solidification totale provoquée par le dépôt glace + eutectique ; souvent le tube se rompt avant la fin de solidification.

Le réchauffement lent est observé en plaçant les tubes d'analyse thermique dans un vase Dewar où ils sont maintenus par de la sciure de bois. Le réchauffement très lent permet d'obtenir des paliers très peu inclinés (Différence entre le début et la fin : $0^{\circ}2$). On a adopté pour valeur des températures les valeurs moyennes observées au réchauffement ; les températures sont connues à $0^{\circ}1$ près : une étude préliminaire des thermomètres plongés dans des compositions eutectiques connues nous a permis d'obtenir directement les corrections à apporter aux lectures ; elles sont très appréciables pour le thermomètre à toluène dont le zéro se déplaçait fréquemment.

Les températures eutectiques et péritectiques ont été observées pour des concentrations progressivement croissantes. La disparition des paliers eutectiques ou péritectiques, leur durée ont été mises à profit pour avoir une indication sur la nature des corps de dépôt. La méthode de Tammann s'applique assez mal, en raison de la mauvaise conductibilité des sels, à la détermination de la composition eutectique ou à celle du corps dont la fusion correspondrait à un maximum caché. Deux expériences séparées faites l'une au-dessous, l'autre au-dessus de la composition eutectique permettent des prélèvements pendant les transformations invariantes ; l'analyse de ces prélèvements fournit des chiffres, pratiquement identiques, de la composition eutectique.

Système nitrite d'argent-eau. — NO^2Ag est peu soluble

dans l'eau. D'après Abegg et Pick (87) la solubilité est de 1,92 g./litre à 0°; 3 g. 617 à 21° et 6 g. 29 à 33°. Oswald a vérifié qu'à 21° on avait 3,609 g./litre; nous avons mesuré 3,611. La solution est sensible à la lumière, elle se décompose en déposant de l'argent noir. Des solutions saturées abandonnées par refroidissement de fines aiguilles rhombiques; dans l'obscurité les cristaux peuvent prendre des dimensions appréciables.

Système nitrite de sodium-eau. — Nous avons dit précédemment qu'Helberg avait contesté les résultats d'Oswald; il n'a vraisemblablement pas poussé ses analyses thermiques au delà de la composition eutectique. Les résultats de ces deux auteurs reportés sur la figure 2 montrent clairement que la divergence qui les sépare quant à la position du point eutectique (Oswald : $te = -15^{\circ}5$; $\text{NO}^2\text{Na} = 39,7$ o/o; Helberg $te = -26^{\circ}$ NO^2Na o/o = 36,0) provient de ce qu'ils n'ont pu quitter la branche métastable de dépôt de NO^2Na anhydre. La courbe a été tracée à l'aide des nombres expérimentaux suivants :

NO^2Na o/o :										
5,92	10	16,30	21	25,0	B 28,10	28,21	34,5	37,8	C 41,60	
Dépôt primaire :										
- 2°8	- 3°8	- 8,7	- 11°5	- 15°2	Eutect.	»	- 12°0	- 7°6	- 5°1	
Solid. tot. :										
- 19°5	- 19°4	- 19°5	- 19°4	- 19°5	- 19°5	- 19°5	- 19°5	- 19°3	- 19°5	
NO^2Na o/o	. .	C 41,65	43,7	55,5	65	79,8	83,5	87,8	92,3	
Transf. péritect.		- 5°1	- 4°7	- 5°0	- 5°0	- 5°1	- 5°1	- 5°1	- 5°1	
Solid. totale	. .	- 19°5	- 19°5	- 19°6	- 19°4	- 19°6	- 19°5	- 19°5		

Il faut y joindre les chiffres obtenus par la méthode thermostatique :

t°C	15°0	22°0	56°8	64°7	79°5	99°9
NO^2Na o/o	43,7	45,07	52,00	54,07	56,95	61,5
d_{ρ}°	1,345	1,350	1,408	1,422	1,455	1,514

On voit qu'entre 0° et 100° nos chiffres ne diffèrent pas des chiffres d'Oswald. La détection du nitrite NO^2Na 0,5H²O effectuée par observation de la disparition du palier péritectique constitue un fait nouveau.

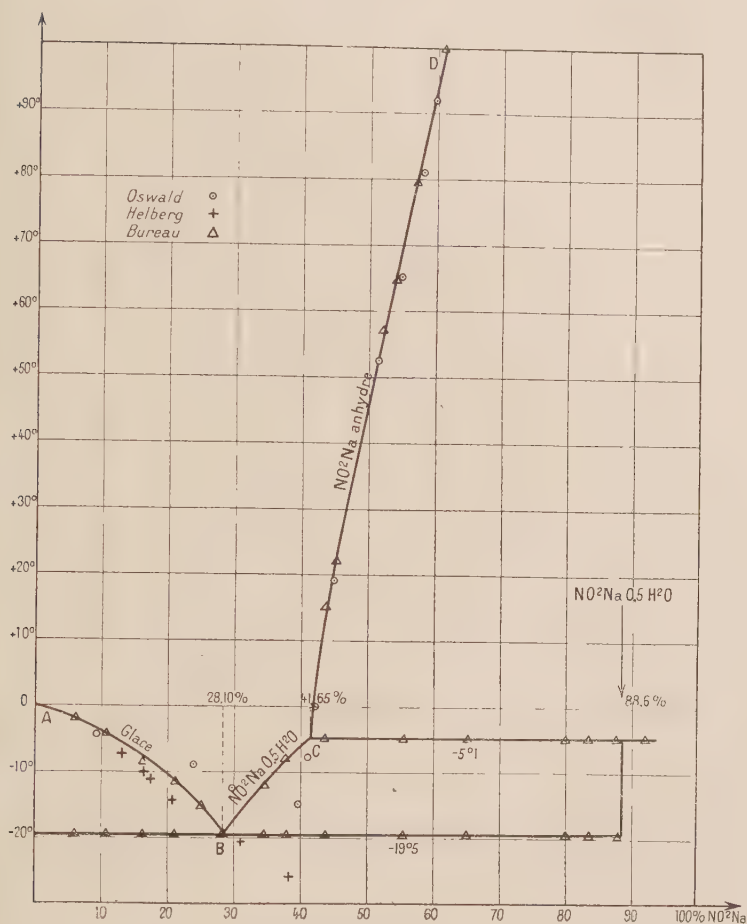


Fig. 2.

Nous n'avons pas poussé l'étude au delà de 100° car on observe que la liqueur concentrée s'alcalinise à la longue : le phénomène n'est dû qu'à l'élévation de la température, la réaction alcaline disparaît à froid.

Le nitrite de sodium séparé au-dessus de 0° appartient au système orthorhombique.

Système nitrite de potassium-eau. — Rakowsky et Slavina (88) ont vérifié les chiffres d'Oswald entre 0° et 100° et se déclarent en parfait accord avec lui. Nos résultats montrent (fig. 3) une différence légère : nos solubilités sont systématiquement plus faibles : elle peut tenir au mode de prélèvement, car pour des solutions aussi concentrées, la moindre évaporation a une répercussion sensible sur le titre de la prise. L'existence d'une variété allotropique au-dessus de 47° mise en évidence par l'analyse thermique peut également provoquer cette modification de l'allure générale de la courbe.

$t^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}0$	$56^{\circ}0$	$64^{\circ}7$	$79^{\circ}5$	$98^{\circ}5$
$\text{NO}^2\text{K o/o}$	74,3	76,36	77,0	78,5	78,9
$d_{4^{\circ}}^{4^{\circ}}$	1,649	1,671	1,673	1,687	1,714

Au-dessous de 0° , l'étude thermique conjuguée avec des prélèvements de phase liquide pendant les transformations invariantes nous a permis de déterminer les coordonnées de l'eutectique B et d'un point de transition C jusqu'ici inconnu dont la présence explique la forte divergence de nos chiffres et de ceux d'Oswald.

$\text{NO}^2\text{K o/o} :$						
13,01	27,85	41,0	58,8	B 64,9	68,4	C 71,9
Dép. prim. :						
— 5020	— 12025	— 20045	— 3404	Eutect.	— 2608	— 809
Solid. tot. :						
— 4000	— 4002	— 4003	— 4003	— 4002	— 4002	— 4002
$\text{NO}^2\text{K o/o}$	.	.	C 71,9	80,0	88,5	92,0
Transf. périct.	.	.	— 809	— 8055	— 809	— 808
Solid. tot.	.	.	— 4002	— 40045	— 4002	— 808

La disparition du palier de — 4002 entre les teneurs 88,5 et 92,0 o/o jointe à l'observation de la durée du palier péritectique permet d'attribuer au corps de dépôt le long de la branche BC la formule $\text{NO}^2\text{K}, 0,5\text{H}^2\text{O}$ ($\text{NO}^2\text{K} = 90,5 \text{ o/o}$).

Comme dans le cas du nitrite de sodium on observe pour

les solutions concentrées de nitrite de potassium chauffées à 100° l'apparition d'une réaction alcaline qui disparaît par refroidissement.

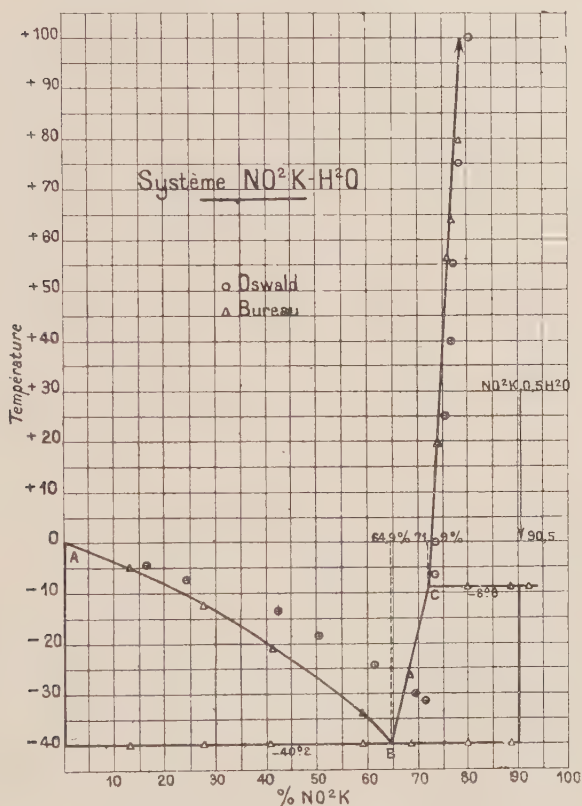


Fig. 3.

Les cristaux de nitrite NO_2K observés au microscope se présentent sous forme de prismes monocliniques.

Système nitrite de lithium-eau. — Ce diagramme manifeste de façon typique l'intérêt de contrôler les résultats de la méthode des solubilités à température constante par l'ana-

lyse thermique. La courbe de solubilité avec ses points caractéristiques a été dressée à l'aide des observations suivantes :

Branche AB					
A				B	
NO ² Li o/o .	7,01	12,31	21,08	26,58	
Dépôt prim.	— 4 ⁰ 9	— 10 ⁰ 25	— 24 ⁰ 25	eutectique	
Solid. tot. .	(— 38 ⁰ 7)	— 38 ⁰ 6	— 38 ⁰ 7	— 38 ⁰ 7	

Branche BC					C
NO ² Li o/o .	26,58	32,9	40,5	43,5	45,9
Dépôt prim.	Eutect.	— 22 ⁰ 7	— 10 ⁰ 95	— 7 ⁰ 95	(Transf. périct.)
Solid. tot. .	— 38 ⁰ 7	— 38 ⁰ 7	— 38 ⁰ 7	— 38 ⁰ 7	— 38 ⁰ 7

Branche CD					D
NO ² Li o/o .	43,5	53,50	59,0	60,75	63 o/o
Dépôt prim. .	— 7 ⁰ 95	»	»	56 ⁰ 55	50 ⁰
Transf. périct.	— 7 ⁰ 95	— 7 ⁰ 95	— 7 ⁰ 95	— 7 ⁰ 95	— 7 ⁰ 95
Solid. tot. .	(— 38 ⁰ 7)	(— 38 ⁰ 7)	(— 38 ⁰ 7)	— 38 ⁰ 7	(— 38 ⁰ 7)

Branche DE				E		
NO ² Li o/o . .	63	64,5	74	75,9	81,5	88,9
Dépôt prim. .	50 ⁰ 9	»	92 ⁰ 0	transition		
Transf. périct. .	50 ⁰ 9	— 7 ⁰ 95	50 ⁰ 9	94 ⁰ 0	94 ⁰ 2	
Solid. tot. . .	— 38 ⁰ 7	— 38 ⁰ 6	(— 7 ⁰ 95)	50 ⁰ 9	50 ⁰ 9	94 ⁰ 1

Les coordonnées des dépôts primaires ont été le plus souvent déterminées par la méthode des solubilités à température constante qui permet de compléter la mise en place du diagramme :

t° C. . .	10	18 ⁰ 4	34 ⁰ 7	56 ⁰	66 ⁰	79 ⁰ 5	99 ⁰
NO ² Li o/o.	44,0	49,6	55,85	65,5	66,4	70,2	76,4
d _t ⁱ . . .	»	1,316	1,358	1,433	1,458	1,495	1,545

On a placé entre parenthèses pour une meilleure compréhension les chiffres qui n'ont pas été l'objet d'une détermination directe.

Le diagramme met en évidence pour la première fois

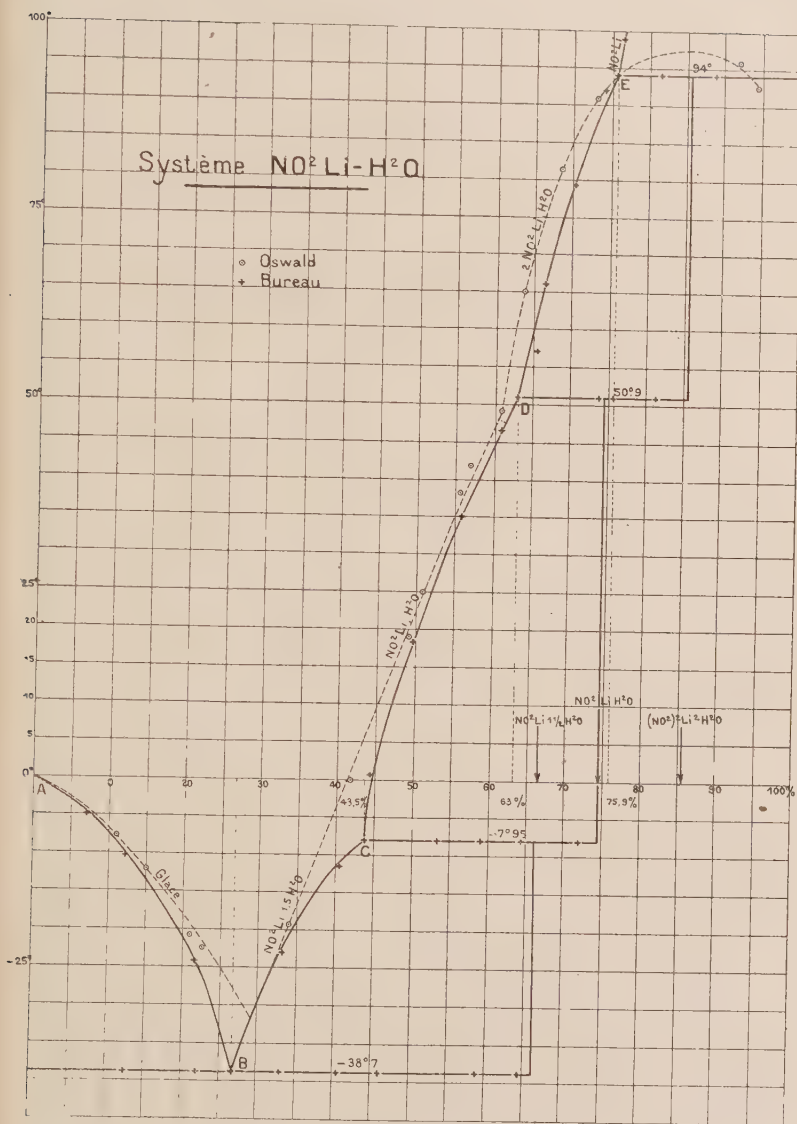


Fig. 4.

l'existence de l'hydrate $\text{NO}^2\text{Li} \cdot 1,5\text{H}^2\text{O}$ ce qui introduit un déplacement important de l'eutectique glace-nitrite de lithium.

Le palier péritectique de 50°g correspond à la formation du sel $\text{NO}^2\text{Li} \cdot 0,5\text{H}^2\text{O}$, mais ce sel ne présente pas le phénomène de fusion congruente : à 94° se fait une nouvelle transformation péritectique du semi-hydrate en sel anhydre.

Même à 100° les solutions ne présentent pas de réaction alcaline due à une dissociation hydrolytique. Elles présentent des phénomènes de sursaturation tenaces, propriété que nous avons utilisée pour la séparation du carbonate de lithium qui souillait les solutions de nitrite.

On ne peut examiner aisément au microscope que le sel $\text{NO}^2\text{Li} \cdot \text{H}^2\text{O}$ longues aiguilles prismatiques droites.

Système nitrite d'ammonium-eau. — Ce système n'a jamais été étudié sans doute en raison de la réputation d'instabilité des solutions de nitrite d'ammonium. Ayant établi, dans une étude préalable de la cinétique de décomposition en solution concentrée pure, qu'à 25° une solution de nitrite d'ammonium pure ne présente pas de changement très sensible de titre dans l'heure qui suit sa préparation, nous avons entrepris l'étude du système uniquement par analyse thermique.

Le diagramme ci-contre est obtenu à l'aide des observations suivantes :

NO^2Am o/o :									
10,2	17,95	21,3	35,0	42,5	50,05	56,0	64,3	75,0	87,8
Dépôt prim. :									
— $5^{\circ}2$	— $10^{\circ}5$	— $12^{\circ}4$	— $21^{\circ}75$	eutect.	— $11^{\circ}15$	$1^{\circ}4$	$19^{\circ}15$	$33^{\circ}45$	décomp.
Solid. tot. :									
— $27^{\circ}8$	— $27^{\circ}6$	— $27^{\circ}85$	— $27^{\circ}9$	— $27^{\circ}95$	— $27^{\circ}85$	— $27^{\circ}95$	— $27^{\circ}95$	— $27^{\circ}9$	— $27^{\circ}95$

L'observation du dépôt primaire ne peut être faite au delà de 33° ; à partir de cette température les solutions saturées se décomposent brusquement.

Si on a soin de maintenir les solutions à basse température

on peut néanmoins vérifier qu'il n'existe pas pour le nitrite d'ammonium un palier péritectique correspondant à la formation d'un semi-hydrate. Le diagramme représentatif de l'équilibre est donc du type le plus simple.

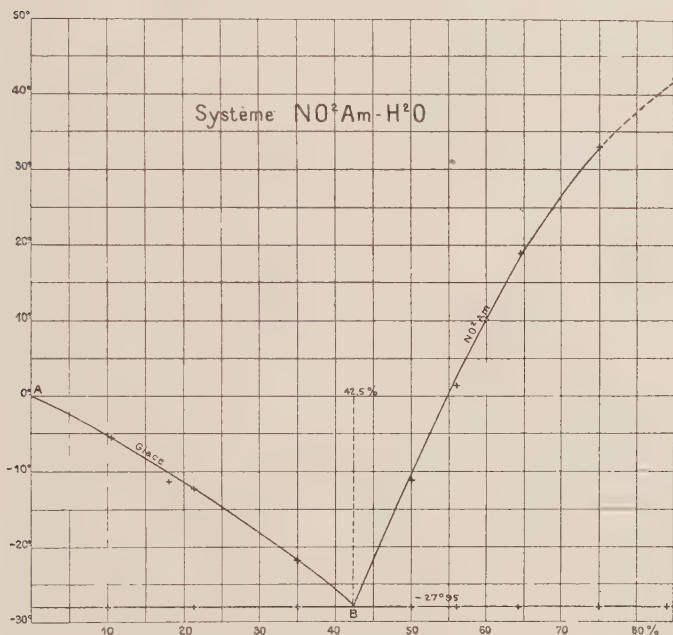


Fig. 5.

Le diagramme permet de recristalliser à basse température le nitrite d'ammonium de ses solutions concentrées. Les cristaux filtrés à froid et lavés à l'éther anhydre sont très déliquescents. On peut cependant observer qu'ils appartiennent à la forme octaédrique.

Système nitrite de calcium-eau. — Nos déterminations confirment celles d'Oswald. La détermination directe des coordonnées de l'eutectique B et du point de transition C

s'écartent des valeurs ordinairement admises et qui n'étaient connues que par intersection. Voici nos observations :

	Branche AB				
	A				B
(NO ²) ² Ca o/o.	10,0	19,85	25,60	30,0	34,02
Dépôt prim.	— 3075	— 9005	— 1300	— 1608	eutectique
Solid. tot.	— 2001	— 19095	— 19095	— 1909	— 2000

	Branche BC									
	B					C				
(NO ²) ² Ca o/o :	34,2	35 4	40,4	44,85	50,70	55,05				
Dépôt prim. :										
euct. —	1502	+	208	+	1400	+	2800	+	3406	transf.
Solid. tot. :										
	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	

	Branche CD							
	C				D			
(NO ²) ² Ca o/o :	55,05	57,15	60,2	62,5	65,70	71,0	73,0	80,4
Dépôt prim. :								
+ 3406	5800	7905	9008	1150	transition			
Transf. péritect. :								
+ 3406	+ 3408	+ 3405	+ 3405	—	1290	1280	1290	1260
Solid. tot. :								
	— 2000	— 2000	— 2000	— 2000	3400	3400	3405	3404

Ces chiffres sont complétés par les déterminations ci-dessous :

t° C	99,5	79,5	64,7	56,8	18,0	0
(NO ²) ² Ca o/o .	64,10	60,20	57,78	56,25	45,80	39,01
d ₄ ^t	1,651	1,577	1,560	1,535	1,427	1,362

La branche de courbe CD relative au monohydrate est plus relevée que ne l'indique Oswald. A 100° les effets de l'hydrolyse sur la solution sont négligeables. Par contre la solution saturée portée à l'ébullition bout avec décomposition à 133° sous 760 mm. La décomposition n'est ni assez rapide, ni

assez considérable pour masquer à l'analyse thermique le palier de transformation du sel à $1\text{H}_2\text{O}$ en sel anhydre qui se produit à 129° et qui était ignoré.

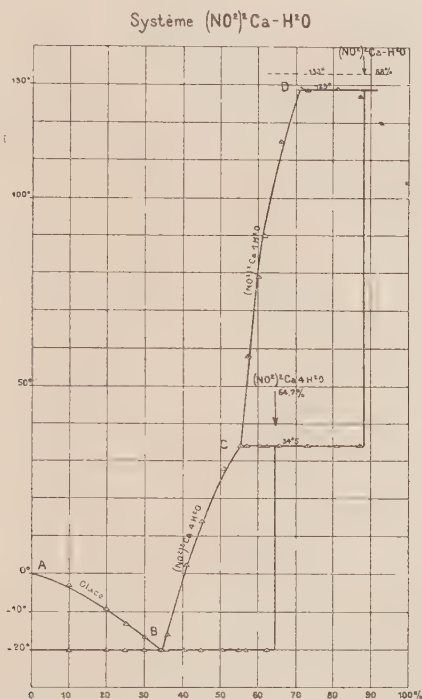


Fig. 6.

Le sel $(\text{NO}^2)_2\text{Ca}$, 1Aq cristallise en longues aiguilles soyeuses ; le sel $(\text{NO}^2)_2\text{Ca}$, 4Aq appartient au système tétragonal.

Système nitrite de baryum-eau. — Oswald a rapproché de ses résultats, les observations partielles de Vogel exécutées jusqu'à 38° . Le diagramme représentatif ci-contre qui rassemble les résultats de ces auteurs et les nôtres a été dressé à l'aide des mesures suivantes :

	Branche AB			B
(NO ²) ² Ba o/o	7,70	17,05	26,8	29,35
Dépôt prim. .	— 1°4	— 3°05	— 5°25	eutectique
Solid. tot. .	— 5°8	— 5°85	— 5°9	— 5°85

	Branche BC				C (par intersection)
(NO ²) ² Ba o/o.	29,35	31,8	34,3	39,8	49,9
Dépôt prim. eutect. + 1°0		+ 6°65	+ 16°0	+ 35°2	+ 40°0
Solid. tot. .	— 5°85	(— 5°85)	— 5°9	— 5°85	— 5°9

	Branche CD				D
(NO ²) ² Ba o/o :					
52,0	60,8	75,1	81,25	(81,75)	84°2
Dépôt prim. :					
40°0	58°5	98°2	114°5 (Eb)	(116°)	péritectique
Solid. tot. :					
— 5°85	— 5°85	— 5°9	— 5°9	(— 5°9)	— 5°9
					116°

La méthode thermostatique nous a fourni en outre les chiffres ci-dessous :

<i>t</i> ° C :							
+ 1°	21°	32°1	37°	40°4	56°0	79°5	98°2
(NO ²) ² Ba o/o :							
31,8	41,7	47,9	50,3	51,6	58,12	67,9	75,1
<i>d</i> _t ' :							
1,359	1,492	1,584	1,612	1,616	1,814	2,115	2,308

On voit que de 40° jusqu'à 114°8 (température d'ébullition sous 763 mm.) il existe une branche rectiligne du diagramme qui est bien représentée par l'équation :

$$C = 0,400 t + 36$$

(C = concentration en g. de sel anhydre pour 100 g. de solution). La transformation péritectique du sel monohydraté en sel anhydre à 116° a été observée par chauffage progressif au tube scellé. Le point de transition D n'est donc connu que par intersection.

L'absence de tout palier aux environs de 40° dans les ana-

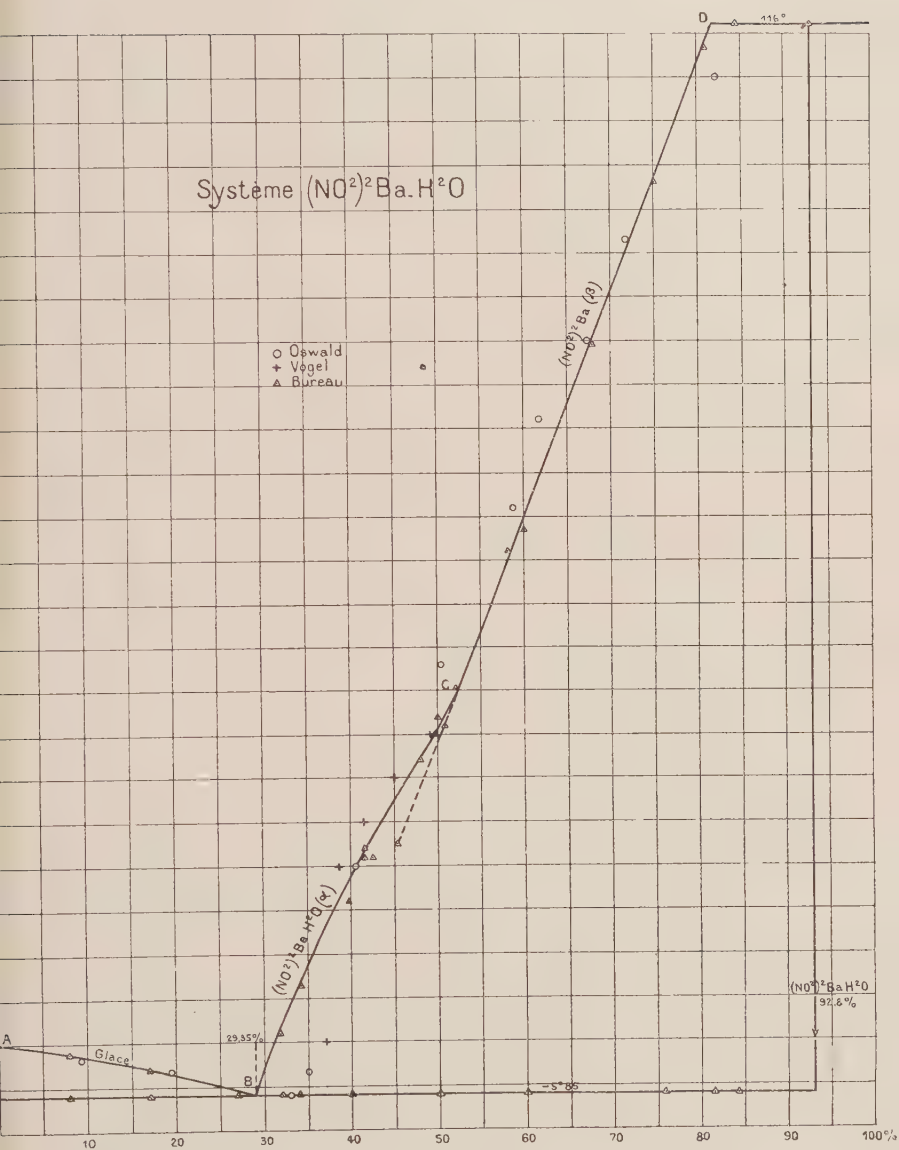


Fig. 7.

lyses thermiques permet d'affirmer que la divergence des chiffres de Vogel et d'Oswald n'est pas due à l'existence d'un nitrite de baryum plus hydraté que le monohydrate. L'accord que nous observons avec les chiffres de Vogel jusqu'à 40° puis avec ceux d'Oswald au delà de 40°, s'explique par l'existence de deux variétés cristallines du nitrite de baryum hydraté ; le passage d'une variété à l'autre se fait lentement sans phénomène thermique appréciable ; la viscosité des solutions et les caprices de la sursaturation rendent laborieux l'examen du sel placé sur la platine chauffante d'un microscope. On arrive cependant à observer au-dessus de 40° des prismes rhomboïdaux dont l'existence avait été signalée par Fischer (*loc. cit.*) et Nicklès (89) parce que la branche CD peut avoir au-dessous de C une portion métastable ; mais il ne nous a jamais été possible d'isoler une quantité appréciable de cette variété cristalline sans la voir prendre au cours de la manipulation la forme hexagonale stable au-dessous de 40°.

L'addition d'éthanol à des solutions concentrées de nitrite de baryum fournit également à température ambiante des pyramides hexagonales.

Les coordonnées du point C sont obtenues plus sûrement par intersection des branches de courbe sur le diagramme densité-concentration que sur le diagramme température-concentration.

Système nitrite de strontium-eau. — Voici le résultat des observations qui nous ont permis de tracer le diagramme ci-contre ; elles mettent en évidence un nouvel hydrate $(\text{NO}^2)^2\text{Sr}, 4\text{H}^2\text{O}$.

	Branche AB		
$(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$ o/o	11,91	19,9	26,4
Dépôt primaire	— 3025	— 6020	Eutectique
Solidification totale . .	— 8075	— 8075	— 808
	Branche BC		C
$(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$ o/o	26,4	35,05	39,55
Dépôt primaire	Eutectique	+ 700	1500
Solidification totale . .	— 808	— 8075	— 808

	Branche CD				
	39,55	40,65	55,0	68,8	75,0
(NO ²) ² Sr o/o . . .	39,55	40,65	55,0	68,8	75,0
Dépôt primaire . . .	15 ⁰⁰	16 ⁰⁸	94 ⁰⁰	—	—
Transf. pérît. . . .	15 ⁰⁰	15 ⁰⁰ 5	15 ⁰⁰	15 ⁰⁰	—
Solid. tot.	— 8 ⁰⁸	— 8 ⁰⁸	— 8 ⁰⁷ 5	— 8 ⁰⁸	15 ⁰⁰

La méthode isothermique fournit en outre les solubilités suivantes :

<i>t</i> ⁰ C.	1 ⁰⁰	29 ⁰⁰	36 ⁰⁰	56 ⁰⁰	79 ⁰⁵	99 ⁰⁵
(NO ²) ² Sr o/o . . .	32,25	41,30	43,5	47,60	51,9	56,85
<i>d</i> ₇ ¹	1,363	1,449	1,481	1,540	1,623	1,715

La solubilité du sel quadrihydraté peut être représentée entre — 8⁰⁸ et + 15⁰⁰ par la droite :

$$C = 0,545 \, t + 31,3$$

Celle du monohydrate, entre 15⁰ et 100⁰ par la droite :

$$C = 0,916 \, t + 36,75$$

où C a la signification précédente.

La solution saturée bout à 112⁰ sous 760 mm. elle s'hydrolyse lentement. Le sel monohydraté chauffé en tube scellé ne laisse pas apparaître de phase liquide même à 170⁰ : la température de palier de transition du sel monohydraté au sel anhydre est donc inaccessible sans décomposition du sel.

Par filtration froide on peut isoler le quadrihydrate mis en évidence par la disparition du palier de — 8⁰⁸ lorsque la concentration passe de 68,8 à 75,0. Ce sel appartient au système cubique et par fusion péritectique donne sous le microscope des cristaux hexagonaux de monohydrate. Ces observations font disparaître les contradictions existant entre celles de Hampe (*loc. cit.*) et Eppler (90) d'une part, qui déclaraient (NO²)²Sr, H²O octaédrique, et de Winchell (91) d'autre part, qui décrit ce sel comme cubique sans être sûr de sa composition chimique.

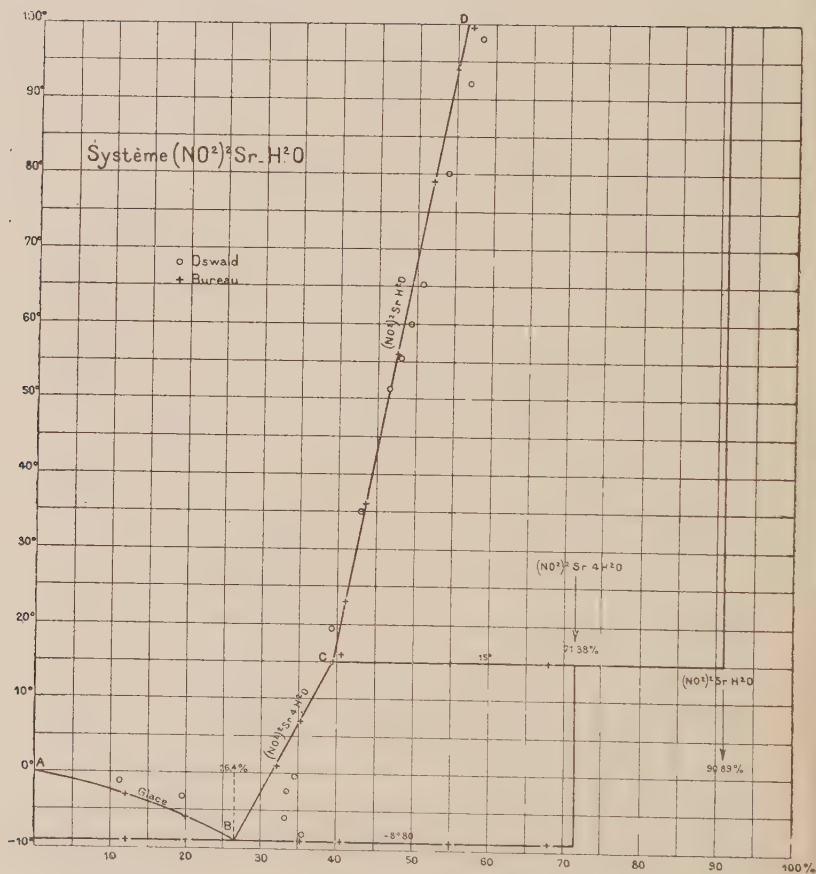


Fig. 8.

Système nitrite de magnésium-eau. — Ce système n'a jamais été étudié en raison de l'instabilité des solutions concentrées du sel.

Toutes nos déterminations ont été exécutées par analyse thermique ; elles sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Branche AB			
(NO ²) ² Mg o/o	7,04	17,25	23,2
Dépôt primaire	— 3°25	— 14°3	Eutectique
Solid. totale	— 21°15	— 21°15	— 21°15

Branche BC					C
(NO ²) ² Mg o/o :					
23,2	24,4	26,6	30,25	31,75	38,60
Dépôt prim. :					
Eutect. — 16°15	— 12°15	— 2°15	1°65	10°5	(tr. pér.)
Solid. tot. :					
— 21°15	— 21°8	— 21°1	— 21°15	— 21°3	(— 21°3)

Branche CD				D
(NO ²) ² Mg o/o	38,60	40,9	47,0	52,0
Dépôt. prim.	10°5	16°35	25°65	29°5
Transf. pér.	10°5	10°5	10°5	29°5
Solid. tot.	— 21°3	— 20°0	— 10°5	(10°5)

Enfin la branche DE est difficilement accessible : au-dessus de la transformation péritectique de 29°5 se produit une hydrolyse très prononcée du sel qui entraîne une incertitude sur la position exacte du liquidus correspondant à une concentration déterminée. Par exemple pour :

$$C = 57 \text{ o/o} \quad \text{t. péritectique} = 29^{\circ}5 \quad \text{t. liquidus} = 40^{\circ}$$

La transformation péritectique est à peine visible pour $C = 65 \text{ o/o}$. Comme le nitrite (NO²)²Mg, 3Aq contient 68,32 o/o (NO²)²Mg on peut en déduire que la branche DE correspond au dépôt du trihydrate. La disparition du palier tendrait à infirmer l'existence du sel à deux molécules d'eau soutenue par Hampe.

Ce diagramme met en évidence deux nouveaux hydrates (NO²)²Mg, 9H²O et (NO²)²Mg, 6H²O. On peut arriver à séparer à basse température l'ennéahydrate et confirmer sa composition par l'analyse après lavage à l'éther anhydre : le produit est extrêmement hygroscopique et la bouillie cristalline ne peut être examinée au microscope.

L'hexahydrate qui se sépare pendant la transformation péritectique de l'ennéahydrate et par concentration à température ambiante dans le vide phosphorique du liquide ayant la composition C, se dépose sous forme de rhomboédres volumineux.

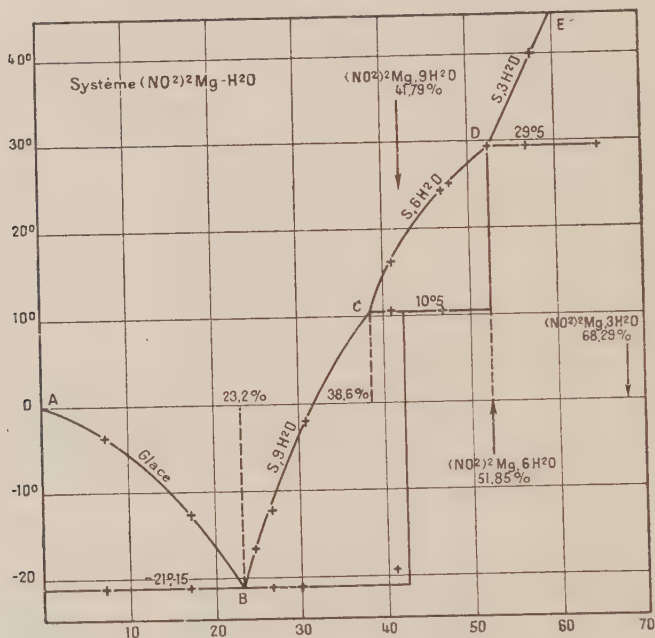


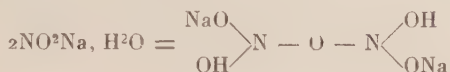
Fig. 9.

Le trihydrate est toujours souillé de magnésie, le système cristallin de la poudre obtenue est incertain.

Ordre de grandeur moléculaire des nitrites alcalins dissous. — Angéli a émis l'hypothèse qu'à basse température la formule de l'acide nitreux devait être doublée. Le jeu des formules permettrait alors d'écrire qu'il existe des acides méta, pyro et ortho nitreux : l'existence de ces deux derniers est rendue possible en considérant les sels basiques NO^3R^3

et $\text{N}^2\text{O}^3\text{R}^4$ comme dérivant respectivement de $\text{N}(\text{OH})^3 = 1/2 \text{N}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ et de $(\text{OH})^2 - \text{N} - \text{O} - \text{N} - (\text{OH})^2 = \text{N}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. Brühl (25) admet l'existence de $\text{N}(\text{OH})^3$ à la suite d'observations sur le pouvoir réfringent.

Ayant mis en évidence pour la première fois les hydrates $\text{NO}^2\text{Na}, 0,5\text{H}^2\text{O} - \text{NO}^2\text{K}, 0,5\text{H}^2\text{O} - \text{NO}^2\text{Li}, 1,5\text{H}^2\text{O}$ nous nous sommes demandé si les deux premiers semi-hydrates ne pouvaient être considérés après doublement de leur formule comme des pyronitrites



Nous avons tenté de voir également si cette hypothèse de doublement de la molécule ne pourrait s'appliquer au nitrite d'ammonium en solution, Abel, Schmid et Schrafranik (92) ayant admis dans la cinétique de décomposition de ce nitrite l'existence de produits intermédiaires provenant du doublement de molécules hydrolysées.

Pour vérifier l'ordre de grandeur moléculaire des nitrites précités nous nous sommes adressé à la méthode utilisant l'abaissement de la température de solidification eutectique d'une solution eutectique d'un sel comme l'a indiqué H. Müller (93). Sans doute les études cryoscopiques antérieures de Ray et Mukherjee (94) attribuent aux nitrites en solutions diluées la formule monomoléculaire NO^2M , mais outre qu'elles exigent une connaissance très précise de l'abaissement cryoscopique, ces expériences ne s'exécutent pas dans des régions de température où les pyronitrites peuvent se former. L'emploi de solutions à concentration eutectique de nitrate de potasse ou de chlorure d'ammonium, dont les températures eutectiques glace-sel sont situées à $-2^{\circ}84$ et $-15^{\circ}44$, ne présentent pas ces inconvénients; avec ces solutions on peut atteindre une température pour laquelle les semi-hydrates se formeront; la mesure de l'abaissement thermométrique devient plus sensible; la forme très tendue

des courbes $K = f(\Delta\theta)$ permet, par extrapolation, une détermination précise de la constante à l'origine K_0 .

Nous avons adopté pour valeur de dépression moléculaire du point de fusion de l'eutectique les valeurs données par Müller, soit 16,5 pour NO^3K et 14 pour ClNH^4 . La température était lue sur un thermomètre de Beckmann, les sels purs et pesés étaient dissous dans un poids connu de solution saline ayant la composition eutectique (12 g. 2 NO^3K ou 19 g. 3 ClNH^4 pour 100 g. d'eau). Les abaissements observés atteignaient au maximum un degré et demi.

Voici le résultat de nos mesures :

Emploi d'une solution eutectique de ClNH^4 .

	$K_0 = \left(\frac{\Delta}{P} M \right)_{P=0}$	K_0 théorique pour des molécules simples
Nitrite de sodium .	27	$28 = 2 \times 14$
Nitrite de potassium.	29	$28 = 2 \times 14$
Nitrite d'ammonium.	11	$14 = 1 \times 14$
Nitrite de lithium .	27,2	$28 = 2 \times 14$

Emploi d'une solution eutectique de NO^3K .

	$K_0 = \left(\frac{\Delta}{P} M \right)_{P=0}$	K_0 théorique pour des molécules simples
Nitrite d'ammonium .	29,0	$33 = 2 \times 16,5$
Nitrite de lithium . .	36,0	$33 = 2 \times 16,5$

Les semi-hydrates $\text{NO}^2\text{Na} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NO}^2\text{K} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ se formant à partir de -7° et -9° ne peuvent être détectés à l'aide des solutions de nitrate de potassium.

On voit par comparaison des valeurs K_0 , qu'en aucun cas il n'y a lieu de doubler la formule des hydrates. L'emploi de la solution de nitrate de potassium montre que la formule du nitrite d'ammonium ne doit pas s'écrire $\text{N}^2\text{O}^4(\text{NH}^4)^2$ car alors la valeur de K_0 devrait être voisine de $49,5 = 3 \times 16,5$.

La divergence constatée sur le nitrite d'ammonium quel

que soit l'eutectique choisi laisse bien la place à l'hypothèse d'un phénomène beaucoup plus compliqué qu'une simple ionisation NO^{2-} , NH^{4+} .

CHAPITRE III

ÉTUDE DE QUELQUES ÉQUILIBRES TERNAIRES

Cette étude est en relation directe avec le mode de préparation que nous avons adopté le plus fréquemment pour obtenir les nitrites. On a peu ou pas de renseignements sur les systèmes constitués par l'eau, un nitrite et une troisième substance, ou alors ceux qu'on possède ne mentionnent pas que la nature du corps de dépôt ait été l'objet d'un contrôle direct.

Sauf exceptions qui seront signalées, tous les essais relatés dans ce chapitre ont été exécutés en employant la méthode thermostatique. Les solutions étant extrêmement concentrées, les principales difficultés à surmonter sont : 1° l'obtention des solutions saturées ; 2° l'évaporation pendant les prélèvements, qui est très sensible à chaud ; 3° l'exécution d'analyses de mélanges nitrite-nitrate par une méthode indirecte.

Pour être certain d'obtenir des solutions saturées on doit procéder, s'il n'existe pas d'indication dans la littérature, à une première série de déterminations des solubilités conjuguées de manière à déterminer le contour apparent de l'isotherme choisi. Cette première courbe isothermique permet

de calculer la composition d'ensemble de mélanges qui donneront certainement des solutions saturées pour l'isotherme choisi et des solutions non saturées à une température de 10° à 20° supérieure à celle de cet isotherme. Les mélanges eau + sels ainsi pesés sont d'abord portés dans l'enceinte à $t + 10^{\circ}$; après dissolution favorisée par l'agitation, ils sont rapidement amenés dans l'enceinte à t° où après cristallisation troublée ils prennent l'équilibre de température et de concentration par un séjour de 8 heures durant lequel l'agitation est maintenue.

Les prélèvements sont effectués à l'aide de pipettes à capillaire préalablement chauffées et disposées dans l'enceinte avant la période de décantation des dépôts cristallins. Cette méthode qui procure un contrôle de la saturation de la solution par observation de la densité, réduit au minimum les risques d'évaporation par ouverture à l'air de l'enceinte isothermique et par transvasement de la solution d'une pipette à un flacon taré.

La détermination de la nature du dépôt a été exécutée en application des méthodes graphiques d'analyse aujourd'hui bien connues. Nous avons utilisé soit la méthode des ensembles pour les mélanges dont la température n'excédait pas 30° , soit la méthode des restes égouttés pour les solutions concentrées et chaudes. Nos jaquettes thermostatiques servaient d'enceintes isothermiques closes, à la fois pour obtenir les solutions saturées et pour filtrer sur toile le contenu des tubes laboratoire dont on avait rendu le fond mobile mais étanche suivant la technique de M. le Professeur Cornec (95).

L'analyse des solutions et des restes égouttés conjugués comportant un mélange nitrite-nitrate-eau doit être exécutée en déterminant directement le nitrite et l'eau par évaporation; l'azote total ne vient que comme contrôle.

Pour chaque isotherme, tous les points de transition entre sels de natures différentes ont été déterminés non par inter-

section de branches d'isothermes mais par contrôle analytique direct de l'invariance (méthode des ensembles).

Les isothermes de solubilité ont été déterminées en mettant en œuvre 15 à 20 g. de « l'ensemble ». La préparation des restes égouttés qui sont l'objet de déterminations distinctes est faite à partir de mélanges initiaux d'importance variable, mais choisis de manière à séparer environ 10 g. de sels égouttés qui contiennent suivant la position des points et la température 9 à 25 o/o d'eau.

Nous donnerons avec chaque système étudié les détails des observations que nous avons pu faire, mais nous reportons en fin de mémoire les tableaux numériques qui accompagnent les diagrammes afin de faciliter la commodité de l'exposé.

Système ternaire nitrite de sodium-nitrate de sodium-eau.
— Oswald (*loc. cit.*) a déjà établi les isothermes de ce système pour 0°, 21°, 52°, 65°, 81°, 92°, 103°; il a déterminé la composition des solutions en équilibre avec deux phases solides par intersection. Chrétien (96) a contesté l'exactitude des résultats relatifs à la solubilité du nitrate de sodium. Rakowsky et Slavina (88) ont établi un isotherme supplémentaire à 15°. Bruni et Meneghini (*loc. cit.*) se sont préoccupés de la nature du dépôt salin et ont admis après étude sommaire à température ambiante du système NO^2Na , NO^3Na , eau, l'existence possible de cristaux mixtes dans un intervalle assez large de concentration relative des sels (de 30 à 70 o/o). Ils avaient mis en évidence auparavant l'existence de cristaux mixtes dans le système binaire NO^2Na - NO^3Na .

Nous avons repris l'étude du système ternaire aux températures de 0°; 18°5; 56°1; 98°5. Le résultat de nos observations est illustré par la représentation triangulaire ci-contre.

A 0° il n'y a pas de différence essentielle avec les résultats d'Oswald.

A 18°5 l'isotherme que nous indiquons se confond pratiquement avec l'isotherme de 15° tracé par Rakowski et Slavina.

A 56° la branche relative au dépôt de nitrate de sodium de nos déterminations est placée entièrement au-dessous de la même branche à 51° étudiée par Oswald.

Par contre à $98^{\circ}5$ notre isotherme recouvre et dépasse l'isotherme de 103° d'Oswald dans les régions éloignées des solutions pures des sels pris isolément. Le tracé de la bran-

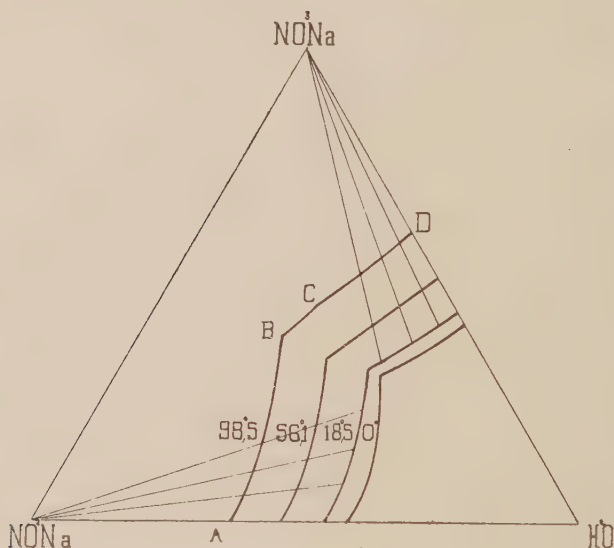


Fig. 10.

che BD relative aux solutions saturées de nitrite de sodium peut laisser croire à l'existence de deux parties; la première CD correspondrait au dépôt de nitrite de sodium pur. la deuxième BC peut correspondre soit au dépôt de cristaux mixtes, soit au dépôt d'une combinaison, soit au dépôt d'une variété cristalline particulière au nitrite de sodium.

Cette singularité n'apparaît pas sur les branches correspondantes aux températures inférieures à 56° .

Nature des dépôts. — La méthode des ensembles permet d'identifier sans ambiguïté la nature des dépôts à 0° et 18° ; les droites ensembles-solution (on a représenté sur la figure

uniquement les faisceaux à $18''$) se partagent en deux groupes qui convergent soit vers le sommet NO^2Na , soit vers le sommet NO^3Na . La méthode des restes égouttés à 21° confirme ces résultats, car l'analyse a fourni :

Composition des cristaux humides			Composition de l'eau mère			Composition des cristaux secs
H^2O	NO^2Na	NO^3Na	H^2O	NO^2Na	NO^3Na	
28,42	17,0	54,58	46,75	28,0	25,25	— 0,10 0/0 de NO^2Na
26,95	61,65	11,50	46,98	33,60	19,42	0,70 0/0 de NO^3Na

La composition des cristaux secs étant déterminée par voie indirecte, on ne doit pas être surpris de trouver des valeurs négatives pour les impuretés et on ne pourra conclure à la présence de cristaux mixtes que si l'on trouve au moins 2 0/0 de sel étranger au corps principal de dépôt.

La méthode des ensembles n'est pas applicable à $98^{\circ}5$ parce que les points : ensemble, solution sont trop rapprochés pour assurer à la droite conjuguée une orientation définie et parce qu'il se produit toujours dans la journée de travail une légère évaporation qui ferait conclure à l'existence de cristaux mixtes. La méthode des restes égouttés nous a donné les chiffres suivants :

Branche de courbe	Composition des cristaux humides			Composition de l'eau mère			Composition des cristaux secs
	H^2O	NO^2Na	NO^3Na	H^2O	NO^2Na	NO^3Na	
AB	18,30	19,40	62,30	29,40	32,0	38,60	— 1,03 0/0 de NO^2Na
BC	18,35	59,9	21,75	26,65	41,80	31,55	0,16 0/0 de NO^2Na
BC	16,30	63,38	20,32	26,65	40,80	32,55	1,08 0/0 de NO^3Na
BC	18,45	59,35	22,20	26,69	42,10	31,21	1,98 0/0 de NO^3Na
CD	21,40	69,80	8,80	33,80	32,50	13,70	0,33 0/0 de NO^3Na

On remarquera que la teneur croissante des cristaux en nitrite de sodium au fur et à mesure que la solution s'appauvrit en ce corps est en contradiction avec la possibilité de l'existence de cristaux mixtes, l'évaporation doit encore provoquer des erreurs sur l'analyse indirecte des cristaux secs.

Outre les analyses précédentes, l'analyse thermique de mélanges ayant des compositions situées de part et d'autre du point B et qu'on refroidit jusqu'à température ambiante, ne met en évidence aucun accident qui indiquerait une température de dissociation des cristaux mixtes.

Il n'y a pas non plus de combinaison parce que le point de transition C n'est marqué sur la courbe densité-composition par aucun palier de densité.

Il reste alors la possibilité d'existence sur la branche BC d'une variété cristalline du nitrite de sodium qui peut être la variété stable à $t = 163^{\circ}$ et qu'on peut amener à 100° par suite de la viscosité des solutions concentrées nitrite-nitrate.

L'examen microscopique à température ambiante ne permet ni d'affirmer ni d'infirmer cette hypothèse.

Système nitrite de potassium-nitrate de potassium-eau.
— Rakowski et Slavina (*loc. cit.*) ont étudié récemment ce système à 0° - 20° - 40° - 60° - 80° - 98° ; sauf pour l'isotherme de 98° , les branches relatives au dépôt de nitrite de potassium sont tracées uniquement à l'aide de deux points. Les parties voisines du point où la solution est saturée de deux sels n'est pas explorée.

Nous avons repris l'étude du système à 0° - 25° - $56^{\circ}5$ - $98^{\circ}5$. Le graphique ci-contre rend compte de nos expériences. On observe des différences sensibles avec les résultats donnés par les auteurs russes. Tout d'abord les branches d'isotherme relatives au dépôt de nitrate de potassium AC possèdent, d'après le tracé graphique, un point de transition B. On constate pendant la période de décantation qui suit la fin d'agitations que le long de AB il se fait de gros cristaux qui décantent rapidement, le long de BC le corps microcristallin ne se

sépare qu'après un séjour prolongé favorable à une légère évaporation superficielle.

En ce qui concerne les branches d'isotherme relatives au dépôt de nitrite de potassium nos résultats sont systématiquement plus faibles que ceux de nos prédécesseurs. La détermination répétée des densités fort élevées des solutions ($d_t' = 1,849$ maximum) nous fait croire que nous avons bien

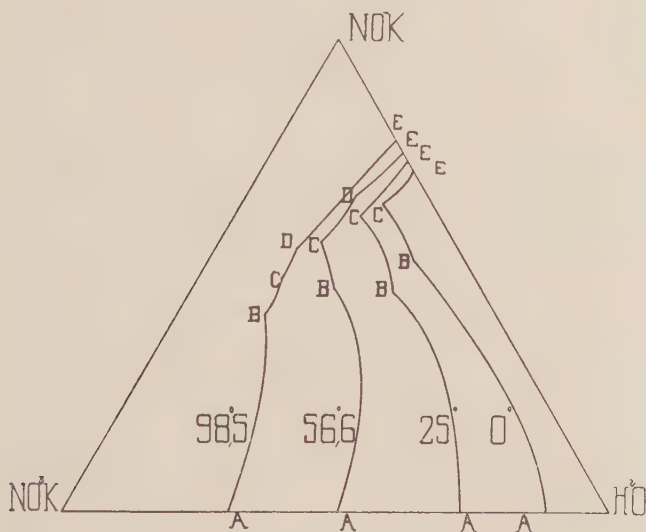


Fig. 11.

toujours réalisé des solutions saturées. C désignant la composition de la solution qui présente le maximum de densité, on voit qu'à partir de 56° apparaît sur la branche CE un point intermédiaire D qui limite encore deux branches de l'isotherme. La détermination du point C qui représente chez les auteurs russes la solution saturée des deux sels, est pratiquement impossible par la méthode des ensembles en raison

des répercussions d'une évaporation, si minime soit-elle, sur la teneur peu élevée en eau.

Nature des dépôts salins. — Ils ont été déterminés par la méthode des restes égouttés à 25° et à 98°5 :

Température 25°							
Branche de courbe	Composition des cristaux humides			Composition de l'eau mère			Composition des cristaux secs
	H ² O	NO ³ K	NO ³ K	H ² O	NO ² K	NO ³ K	
AB	22,75	7,25	70,00	61,35	19,90	18,75	— 0,240/o de NO ² K
AB	23,40	17,10	59,50	49,10	35,85	15,05	+ 0,100/o de NO ² K
BC	20,40	39,10	40,50	29,25	55,8	14,95	+ 0,340/o de NO ² K
BC	15,25	39,60	45,15	23,40	61,5	15,10	— 1,260/o de NO ² K
CE	15,93	70,1	13,97	22,80	64,15	13,05	+ 16,050/o de NO ³ K
—	16,30	72,0	11,70	22,35	66,45	11,20	+ 13,5 0/o de NO ³ K
—	18,08	74,07	7,12	22,77	68,7	8,53	+ 2,190/o de NO ³ K

Les deux branches AB et BC correspondent donc au dépôt de NO³K pur, la courbe densité concentration n'accuse pas d'ailleurs de palier de densité correspondant au point B.

Mais l'examen microscopique des sels montre que le long de AB se dépose la forme orthorhombique α du nitrate de potassium, alors que le long de BC se dépose la forme rhomboédrique β du même sel que la viscosité du milieu concentré peut maintenir en faux équilibre. Le point de transition B ne saurait être alors déterminé avec exactitude.

Le long de CE se déposent des cristaux mixtes nitrite-nitrate de potasse; la teneur en nitrate de potassium est si élevée que l'analyse indirecte peut la mettre en évidence malgré son imprécision.

Température 98°5							
Branche de courbe	Composition des cristaux humides			Composition de l'eau mère			Composition des cristaux secs
	H ² O	NO ² K	NO ³ K	H ² O	NO ² K	NO ³ K	
AB	12,90	10,10	77,00	24,15	20,45	55,40	— 1,79 o/o de NO ² K
AB	10,75	26,05	63,20	16,5	39,70	43,80	+ 0,43 o/o de NO ² K
BC	10,70	42,10	47,20	14,15	46,70	39,15	27,8 o/o de NO ² K
CD	11,15	51,05	37,80	13,75	51,10	35,15	50,8 o/o de NO ² K
DE	9,7	64,3	26,0	29,20	57,0	13,80	32,15 o/o de NO ³ K
DE	11,65	73,2	15,15	21,12	64,80	14,80	15,9 o/o de NO ³ K

Il y a encore le long de AB dépôt de nitrate de potassium pur ; le long de BC et CD dépôt de cristaux mixtes riches en nitrite de potassium ; le long de DE se déposent des cristaux mixtes riches en nitrate.

Nous n'avons pas examiné si le point C, qui correspond à une solution de densité maximum à 98°5, sépare deux régions entre lesquelles les cristaux mixtes présenteraient une composition lacunaire.

D'autre part le nitrite de potassium présentant à 47° une variété cristalline dont l'existence peut avoir sa répercussion sur la position des branches d'isotherme, on conçoit que l'étude complète du diagramme ne saurait être exposée dans ce mémoire. Nous retiendrons surtout de cette étude que le dépôt de nitrite de potassium sur les branches CE est toujours un dépôt de cristaux mixtes : cette propriété explique l'impossibilité de séparer un nitrite de potassium pur par cristallisation d'une solution de nitrite souillée de nitrate.

Système NO²Na-CO³NaH-H²O. — Nous avons établi pour ce système qui n'a jamais été étudié l'isotherme de 23°1. On dose directement dans la solution les ions CO² et NO², l'eau est obtenue par différence ; la somme des anions est vérifiée pour quelques points par le dosage pondéral du

cation sous forme de SO^4Na^2 ; le dosage de l'azote nitreux a toujours été suivi du dosage de l'azote total : même après agitation prolongée de 48 heures, il n'a pas pu être décelé d'azote nitrique dans la solution.

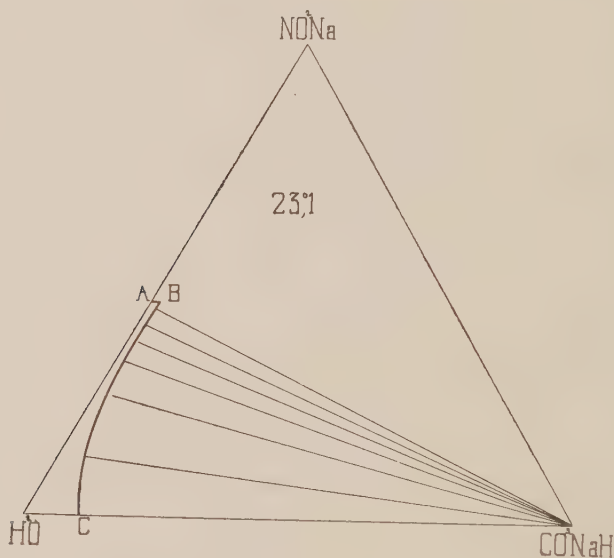


Fig. 12.

Le diagramme triangulaire ci-contre montre la simplicité de l'équilibre ; il y a une branche très courte AB de dépôt du nitrite de sodium, l'autre branche BC relative au dépôt de bicarbonate peu soluble comprend la presque totalité de la courbe. La méthode des ensembles appliquée le long de BC permet d'identifier le bicarbonate comme corps de dépôt.

Système $\text{NO}^2\text{Na}-\text{CO}^3\text{Na}^2-\text{H}^2\text{O}$. — Ce système n'a jamais été étudié. Nous avons établi l'isotherme de 23°1 en employant les méthodes analytiques du paragraphe précédent.

La courbe d'équilibre représentée ci-contre présente trois branches. On a contrôlé la composition de la phase solide par la méthode des ensembles, ou des restes qui nous a permis les tracés par points alignés. Suivant AB se dépose

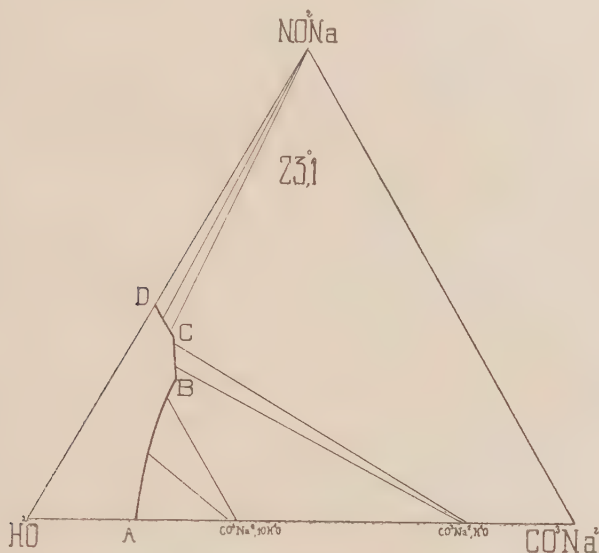


Fig. 13.

$\text{CO}^3\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O}$, suivant BC se dépose $\text{CO}^3\text{Na}^2, \text{H}_2\text{O}$. Le point B où la solution est saturée des deux hydrates est marqué par un palier de densité sur la courbe densité-concentration croissante en nitrite.

Enfin suivant CD, il y a dépôt de nitrite de sodium.

La comparaison des deux diagrammes explique la possibilité de séparer $\text{NO}^{\circ}\text{Na}$ d'une solution contenant un peu de bicarbonate; par chauffage le bicarbonate se transforme en carbonate plus soluble et la cristallisation permet de séparer le nitrite par essorage.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET CONCLUSIONS

En résumé, nous avons établi dans ce travail les points suivants :

1° L'analyse des mélanges nitrites nitrates ne peut se faire que par voie indirecte ; la seule méthode pratique consiste à titrer l'azote nitreux à l'aide du permanganate et l'azote total par réduction en N ammoniacal au moyen de l'alliage Devarda, après oxydation de l'azote nitreux.

2° L'analyse des vapeurs nitreuses en évolution a été étudiée systématiquement pour diverses valeurs du taux d'oxydation et pour les différentes richesses en oxydes d'azote qu'on rencontre pratiquement dans les gaz provenant de l'oxydation catalytique de l'ammoniac.

L'analyse a été exécutée par voie d'absorption sulfurique, par voie d'absorption alcaline, par action sur les solutions concentrées d'iodure de potassium et par action sur les solutions acides de sels d'amine.

Nous avons fixé les limites pratiques d'emploi pour chacune de ces méthodes et nous avons déterminé pour un appareillage courant les vitesses de passage des gaz permettant une détermination de la valeur instantanée du taux d'oxydation.

L'absorption sulfurique n'est plus applicable à des atmosphères peu riches ou pour lesquelles le taux d'oxydation est voisin de 50 o/o.

L'absorption alcaline exécutée à l'aide de liqueurs diluées et titrées permet une détermination rapide du taux d'oxydation, mais elle est systématiquement trop forté, en raison des réactions secondaires sur la vapeur d'eau. L'emploi de liqueurs concentrées atténue cette erreur, mais la méthode n'offre alors aucun avantage sur celle par absorption sulfurique.

L'absorption par l'iodure de potassium est perturbée par des réactions sur l'eau et par un entraînement d'iode par les gaz tièdes.

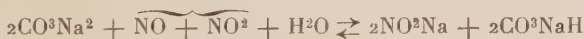
L'absorption diazoïque peut concurrencer l'absorption sulfurique et la complète dans tous les cas où le rapport d'oxydation est voisin de 50 o/o. L'étude de l'absorption diazoïque a permis de mettre en évidence, pour la première fois, par une voie chimique l'existence des éléments de la dissociation de N^2O^3 dans un mélange gazeux.

3° Nous avons entrepris l'étude de la préparation systématique des nitrites à partir des vapeurs nitreuses en évolution. Nous avons fixé les conditions à observer pour obtenir des solutions de nitrites exemptes de nitrates. Nos expériences nous ont permis de confirmer qu'avec les bases fortes et solubles, la saturation se passe exactement suivant :



mais si la vitesse de dissolution de la base (OMg) est faible, il se produit toujours du nitrate dans la solution par suite de la plus grande rapidité avec laquelle se produit l'hydrolyse de l'acide nitreux.

Dans le cas de carbonates solubles, la réaction de saturation par les vapeurs nitreuses est réversible :



Nous avons déterminé le stade où doit s'arrêter la réaction pour ne pas permettre l'apparition de nitrate dans la solution.

Dans le cas d'hydroxydes peu solubles, ou de carbonates insolubles, la saturation par les vapeurs nitreuses conduit toujours à des solutions souillées de nitrates ; les phénomènes propres à l'hydrolyse des solutions de sel à température inférieure à 25° , peuvent s'ajouter aux réactions secondaires de la saturation pour donner des nitrates : la préparation des nitrites par double décomposition entre chlorure de base et

nitrite d'argent permet de distinguer entre les deux phénomènes. En particulier, on peut obtenir par double décomposition des solutions de nitrite de magnésium et de zinc exemptes de nitrates.

4° Nous avons précisé les conditions qui permettent d'obtenir, à partir des solutions exemptes de nitrates, les nitrites purs de Na, K, Li, NH_4 , Ba, Sr, Ca, Mg, et nous avons délimité les conditions de leur stabilité.

5° Nous avons procédé sur les nitrites préparés à la détermination de grandeurs physico-chimiques dont certaines nous ont permis l'explication des divergences rencontrées dans la littérature : densité, hygroscopicité, points de fusion, points de transformations allotropiques, température de décomposition commençante, chaleur de formation, chaleur de dissolution, chaleur d'hydratation.

6° Nous avons repris et complété par une étude directe les propriétés des systèmes binaires nitrites-eau ; nous avons mis en évidence les hydrates : NO^2Na , $0,5\text{H}_2\text{O}$ — NO^2K , $0,5\text{H}_2\text{O}$ — NO^2Li , $1,5\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, H_2O (α) et $(\text{NO}^2)^2\text{Ba}$, H_2O (β) — $(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$, $4\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$, $9\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$, $6\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons isolé les nouveaux hydrates $(\text{NO}^2)^2\text{Sr}$, $4\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$, $9\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NO}^2)^2\text{Mg}$, $6\text{H}_2\text{O}$. Nous avons précisé la forme cristalline des sels stables au-dessus de 0° . Enfin nous avons vérifié l'ordre de grandeur moléculaire de ces sels en solution.

7° Nous avons étudié les systèmes ternaires NO^2Na , NO^3Na , H_2O et NO^2K , NO^3K , H_2O entre 0° et $98^\circ 5$ en précisant la nature des dépôts cristallins. Nous avons étudié de même à température ambiante ($23^\circ 1$) les systèmes ternaires NO^2Na , CO^3Na^2 , H_2O puis NO^2Na , CO^3NaH , H_2O . Pour chacun de ces quatre systèmes nous avons tiré les conséquences pratiques qui découlent des propriétés ainsi découvertes, en ce qui concerne la préparation des nitrites.

Système $\text{NO}^2\text{Na} - \text{NO}^3\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$.

N° de l'essai	Pour 100 g. de solution			d_4^{20}	Phases solides	Pour 100 g. d'eau	
	NO ² Na	NO ³ Na	H ₂ O			NO ² Na	NO ³ Na
Température 0°							
13	42,0	0	27,5	»	NO ² Na	72,5	0
9	36,2	10,25	53,55	1,379	—	67,5	19,15
8	33,60	15,17	51,23	1,402	—	65,6	29,6
4	32,27	17,22	50,51	1,420	—	63,90	34,05
10	31,15	20,52	48,33	1,429	—	64,5	49,5
1	30,85	21,30	47,85	1,430	NO ² Na + NO ³ Na	64,6	44,5
6	27,62	22,82	49,56	1,415	NO ³ Na	55,8	46,1
11	23,00	24,45	59,55	1,398	—	43,7	46,5
5	19,92	26,30	53,78	1,391	—	37,0	48,90
7	14,20	30,50	55,30	1,371	—	25,65	55,2
12	7,28	34,60	58,12	1,359	—	12,5	59,2
14	0	42,25	57,75	1,352	—	0	73,2
Température 18°5							
13	44,25	0	55,75	1,347	NO ² Na	79,5	0
10	42,1	4,49	53,41	1,371	—	78,9	8,42
9	38,3	11,3	50,4	1,408	—	76,0	22,45
8	33,42	19,32	47,26	1,454	NO ² Na	70,8	40,9
3	32,0	22,86	45,14	1,461	NO ² Na + NO ³ Na	70,9	50,7
6	23,95	27,60	48,45	1,431	NO ³ Na	49,43	57,00
5	15,71	33,15	51,04	1,406	—	30,8	64,9
11	8,01	38,60	53,35	1,392	—	15,1	72,50
12	0	46,3	53,7	1,381	—	86,1	0
Température 56°1							
13	51,8	0	48,2	1,407	NO ² Na	—	—
5	44,60	12,40	43,00	1,462	—	103,8	28,8
4	38,39	22,03	39,58	1,513	—	97	55,7
10	35,2	27,02	37,78	1,544	NO ² Na	93,2	71,6
3	34,70	28,60	36,70	1,554	NO ² Na + NO ³ Na	94,6	78,0
7	29,80	31,80	38,40	1,530	NO ³ Na	77,5	82,8
11	25,30	34,40	40,30	1,513	—	62,8	85,5
8	20,45	37,60	41,95	1,502	—	49,0	90
12	16,85	40,10	43,05	1,492	—	39,10	93,1
9	11,21	44,50	44,29	1,480	NO ² Na	25,3	100,5
14	0	54,1	45,9	1,465	NO ³ Na	0	117,8
Température 98°5							
45	61,4	0	38,6	1,543	NO ² Na	159	0
44	55,25	9,36	35,39	1,559	—	156	26,5
44	50,1	17,82	32,08	1,603	—	156,1	55,4
41	46,58	23,82	29,60	1,634	—	157	80,5
42	45,5	25,68	28,82	1,640	—	157,5	89,2

Système $\text{NO}^2\text{Na} - \text{NO}^3\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ (suite).

N ^o de l'essai	Pour 100 g. de solution			d_t^t	Phases solides	Pour 100 g. d'eau	
	NO ² Na	NO ³ Na	H ² O			NO ² Na	NO ³ Na
Température 98°5							
40	42,65	28,79	28,56	1,674	NO ² Na	149,7	101
34	41,95	30,50	27,55	1,680	—	152,2	110,9
37	40,80	32,72	26,42	1,688	—	154,0	123
33	41,10	32,40	26,5	1,693	—	155,0	122,3
30	40,2	33,3	26,5	1,696	—	151,5	125,5
31	39,81	34,20	25,99	1,700	NO ² Na + NO ³ Na	153,1	131,5
32	38,5	34,65	26,85	1,696	NO ³ Na	143,5	129,0
36	35,10	37,18	27,75	1,682	—	126,5	134,0
46	33,00	38,70	28,30	1,666	—	116	136,7
43	23,7	44,3	32,0	1,632	—	72,5	138,5
39	16,72	49,10	34,18	1,611	—	49,0	144
39 bis	0	63,45	36,55	1,570	—	0	173,5

Système $\text{NO}^2\text{K} - \text{NO}^3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$

Pour 100 g. de solution			d_t^t	Phases solides	Pour 100 g. d'eau	
NO ² K	NO ³ K	H ₂ O			NO ² K	NO ³ K
Température 0°						
72,9	0	27,3	1,645	NO ² K	268,5	0
71,3	0,72	27,98	1,658	Cristaux mixtes	255	2,58
65,90	8,90	26,20	1,694	NO ³ K + Cristaux mixtes	251,5	34,0
64,0	9,53	26,47	1,676	NO ³ K (β)	241,8	35,9
63,10	8,75	28,15	1,664	—	224	31,1
58,90	8,24	32,86	1,594	—	179	25,1
53,60	9,17	37,23	1,525	—	144	24,65
45,15	7,98	46,87	1,433	NO ³ K (α)	96,3	17,05
33,50	6,50	60,00	1,319	—	55,8	10,83
0	11,55	88,45	1,007	—	0	13,08
Température 25°						
74,55	0	25,45	1,653	NO ² K	293	0
69,35	6,5	24,15	1,692	Cristaux mixtes	287,5	26,95
63,5	13,72	22,78	1,713	—	278,1	60,4

Système NO²K — NO³K — H²O (suite).

Pour 100 g. de solution			d_t^t	Phases solides	Pour 100 g. d'eau	
NO ² K	NO ³ K	H ² O			NO ² K	NO ³ K
Température 25°						
62,7	14,45	22,85	1,714	NO ³ K + Cristaux mixtes	274	63,2
60,2	13,31	26,49	1,674	NO ³ K (β)	227	50,4
55,65	13,43	30,92	1,617	—	180	43,45
49,65	15,75	34,60	1,549	—	143,5	45,5
46,3	16,25	37,45	1,511	NO ³ K (α)	123,5	43,4
41,0	14,77	44,23	1,460	—	92,7	33,4
27,05	16,38	56,57	1,340	—	47,8	29,9
0	27,20	72,8	1,191	—	0	37,4
Température 56°6						
76,35	0	23,65	1,671	NO ² K (β)	323	0
73,0	4,85	22,15	1,716	Cristaux mixtes	330	18,1
69,5	9,55	20,95	1,724	—	332	45,5
66,80	13,35	19,85	1,733	—	336	67,3
63,20	16,67	20,13	1,746	—	319	89,0
59,0	22,15	18,85	1,769	—	313	117,0
57,05	24,42	18,53	1,771	Cristaux mixtes + NO ³ K (β)	307,5	132,0
55,30	24,35	23,20	1,702	NO ³ K (β)	221,5	109,2
51,45	25,35	20,35	1,744	—	272	119,5
48,15	26,58	25,27	1,674	—	190,5	105
41,80	26,70	31,50	1,610	NO ³ K (α)	132,5	84,7
32,87	30,00	37,13	1,541	—	88,6	80,9
20,56	35,40	44,04	1,462	—	46,6	80,5
0	49,80	50,2	1,389	—	0	99,2
Température 98°6						
79,0	0	21,0	1,714	NO ² K (β)	376	0
71,60	9,54	18,86	1,761	Cristaux mixtes	385	50,5
66,70	16,05	17,25	1,779	—	385	93,0
59,20	25,18	15,62	1,822	—	379	161,0
55,95	29,49	14,63	1,841	—	382	201,5
53,95	31,18	14,87	1,844	—	362	209,5
49,0	35,80	15,20	1,849	—	308	230,5
48,25	36,10	15,65	1,846	—	285	236,0
45,95	37,95	16,10	1,843	—	283	264,0
41,9	42,15	15,95	1,839	—	203	264
42,0	42,50	15,50	1,836	NO ³ K + Cristaux mixtes	271	274
39,1	43,20	17,80	1,818	NO ³ K	225	276
37,45	44,85	17,70	1,807	—	211	253,5
32,30	46,90	20,9	1,775	—	154	224
25,7	51,0	23,3	1,734	—	110,5	219
15,25	58,40	26,35	1,683	—	58,0	221,5
0	70,0	30	1,630	—	0	233,8

Système $\text{CO}^3\text{Na}^2 - \text{NO}^2\text{Na} - \text{H}^2\text{O}$

Pour 100 g. de solution			d_t^t	Phases solides	Pour 100 g. d'eau	
CO^3Na^2	NO^2Na	H^2O			CO^3Na^2	NO^2Na
—	—	—			—	—

Température 23°1						
0	19,60	80,40	1,122	$\text{CO}^3\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$	24,40	0
10,01	16,10	73,89	1,246	—	21,80	13,85
14,60	14,25	71,15	1,279	—	20,57	20,02
17,85	13,40	68,75	1,292	—	19,50	26,0
25,50	12,80	61,70	1,350	—	20,70	41,3
28,59	12,36	59,05	1,358	—	20,9	48,35
30,18	11,61	58,21	1,363	$\text{CO}^3\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^3\text{Na}^2, \text{HO}^2$	19,0	51,4
32,45	10,0	57,55	1,372	$\text{CO}^3\text{Na}^2, \text{H}^2\text{O}$	17,45	56,7
34,40	9,15	56,45	1,373	—	16,20	61
37,40	7,84	54,76	1,379	—	14,3	68,3
38,70	6,55	54,75	1,381	$\text{CO}^3\text{Na}^2, \text{H}^2\text{O} + \text{NO}^2\text{Na}$	11,96	70,7
40,50	5,92	53,58	1,376	NO^2Na	11,0	75,5
42,95	2,69	54,36	1,368	—	4,96	79,0
0	45,25	54,75	1,352	—	0	89,7

Système $\text{CO}^3\text{NaH} - \text{NO}^2\text{Na} - \text{H}^2\text{O}$

Pour 100 g. de solution			d_t^t	Phases solides	Pour 100 g. d'eau	
CO^3NaH	NO^2Na	H^2O			CO^3NaH	NO^2Na
Température 23°1						
9,91	0	90,09	1,082	CO^3NaH	11,1	0
4,33	12,55	83,12	1,121	—	5,20	15,1
2,20	25,65	72,15	1,200	—	3,04	35,4
1,20	32,90	65,90	1,256	—	1,82	50,0
1,58	36,92	61,50	1,288	—	2,57	60,0
0,80	40,80	58,40	1,320	—	1,37	70
1,00	44,0	55,00	1,348	—	1,82	80
1,42	45,20	53,30	1,359	$\text{CO}^3\text{NaH} + \text{NO}^2\text{Na}$	2,68	84,6
0	45,25	54,75	1,352	NO^2Na	0	82,7

BIBLIOGRAPHIE

1. 3. FISCHER (N. W.). — *Pogg. Ann.*, **74** (1848), 115.
2. HESSE. — *Pogg. Ann.*, **12** (1828), 257.
4. LANG. — *Pogg. Ann.*, **118** (1863), 228; *Jahresberichte* (1863), 99.
5. HAMPE. — *Liebigs' Ann.*, **125** (1863), 334.
6. FELDHAUS. — *Liebigs' Ann.*, **126** (1863), 71.
7. PERSOZ. — *Ann. Conservatoire Arts et M.*, **2** (1864), 53.
8. SCHWARTZ. — *Dingler's Polyt. Journ.*, **191** (1869), 397 et *Jahresberichte* (1869), 194.
10. ETARD. — *C. R.*, **84** (1877), 234.
11. DIVERS. — *Journ. Chem. Soc.*, **75** (1899), 85; *Proc. Chem. Soc.*, **15** (1900), 101 et **16** (1900), 40.
12. RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, **118** (1863), 287.
13. ARNDT. — *Z. anorg. Chem.*, **27** (1901), 341.
14. VOGEL. — *Z. anorg. Chem.*, **35** (1903), 385.
15. RAY. — *J. Chem. Soc.*, **87** (1905), 177.
16. OSWALD. — *Ann. Chim. Phys.*, [9], **1** (1914), 32-112.
17. DUVAL. — *Thèse* (1926), Paris.
18. SLAVINA. — *Transact. Inst. Pure Chem. Reagents* (1930), 21, Moscou d'après *C. A.*, vol. 25 (1931), 3582.
19. TAWARA. — *Brev. jap.* 91.759 d'après *C. A.* (1932), 1721.
20. SAWA. — *Journ. pharm. Soc. Japon*, **48**, 49, d'après *C. Z.*, (1928), 96.
21. BERTHOUX et BERGER. — *Photochimie*, (1928), 134. Paris.
22. TACCHINI. — *Giorn. chim. appli. et indust.*, **6** (1924), 275.
23. Badische Anilin und Soda Fabrik. *U. S. P.*, (1907), 871-640.
24. CARRIÈRE et DELPIA. — *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 1272.
25. BRÜHL. — *Z. physik. Chem.*, **25** (1898), 577.
27. BRUNI et MENEGHINI. — *Gaz. chim.*, **40** (1910), 684 et *Z. anorg. Chem.*, **64** (1909), 193.
28. MATIGNON et MARCHAL. — *Bull. Soc. Chim.*, **27** (1920), 254.
29. VANINO. — *Handbuch der preparativen Chemie* (1921), 314, Stuttgart.
31. SANFOURCHE. — *Le contrôle analytique dans l'I. C. minérale*, (1936), Paris.
32. GAVELLE. — *Chimie et industrie*, **28** (1932), 267.
33. LUNGE-BERL. — *Untersuchungsmethoden*, [7], (1921), Berlin.
34. BLANCHARD. — *Z. physik. Chemie*, **41**, (1902), 684.
35. BODENSTEIN. — *Z. Elektrochemie*, **41** (1935), 466.

36. RASCHIG. — *Z. angew. Chem.*, **20** (1927), 10.
39. WAUBEL. — *Chemiker Zeitung*, **52** (1928), 842.
40. EICHLER. — *Z. anal. Chem.*, **100** (1935), 183.
41. BETTENCOURT et BARRETO. — *Bol. minist. agr.*, Rio de Janeiro, **23** (1935), 79, d'après *C. A.* (1935), 6170.
42. WARE. — *Analyst*, **52** (1917), 332.
43. DEVARDA. — *Chemiker Zeitung*, **16** (1892), 1952.
44. KNECHT. — *C. Z.*, **34** (1915), 126.
45. KONEK. — *Z. anal. Chem.*, **97** (1934), 416.
46. COOL et YOE. — *Industr. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5** (1930), 112.
47. DIENERT. — *Ann. Chim. anal.* (1919), 4.
49. S. MIGAMOTO. — *Journal of Chem.*, **4** (1922), 57, d'après *C. Z.*, **4** (1923), 998.
50. ARND. — *Z. angew. Chem.*, **33** (1920), 296 et **45** (1932), 745.
51. CATTELAINE. — *J. Pharm. Chim.*, **20** (1934), 118.
52. DODÉ. — *C. R.*, **201** (1935), 1378 et **202** (1936), 1076.
53. JOB. — *Les méthodes physiques appliquées à la chimie* (1926), 171, Paris.
54. WEYL. — *Les méthodes de la chimie organique*, **4** (1920), 1393, Paris.
55. DENINGER. — *J. prakt. Chem.*, [2], **40** (1867), 298.
56. ZINCKE. — *J. prakt. Chem.*, [2], **64** (1900), 561.
57. HAUSSER et MÜLLER. — *Bull. Soc. Chim.*, [3], **7** (1892), 721.
58. HANTZSCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **33** (1900), 2517.
59. MARIE et MARQUIS. — *C. R.*, **122** (1896), 137 et 173, et **138** (1904), 367 et 694.
60. MEUNIER. — *C. R.*, **137** (1903), 1264 et **138** (1904), 503.
61. BAUER. — *Z. physik. Chem.*, **56** (1906), 215.
62. REINDERS et VLÈS. — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **44** (1925), 7.
63. KLEMENC. — *Z. physik. Chem.*, **101** (1920), 150.
64. GJALDBAECK. — *Z. anorg. Chem.*, **144** (1925), 145.
65. a) LE BOUCHER. — *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **27** (1929), 145.
b) HERRERA. — *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **28** (1930), 358.
66. SABATIER et SENDERENS. — *C. R.*, **114** (1892), 1476.
67. FRITSCHÉ. — *J. prakt. Chem.*, **19** (1840), 179.
68. CAMBI. — *Gazz. Chim. ital.*, **59** (1929), 770.
69. DAMIENS. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], **2** (1935), 1893.
70. DIESNIS. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], **2** (1935), 1901.
71. RAY. — *Proced. chem. Soc.*, **24** (1908), 75 et 240, et *J. chem. Soc.*, **95** (1909), 66.
72. MENEGHINI. — *Atti R. Accad. Sc. Padova*, **28**, 89 et *Gazz. Chim. ital.*, **42 b** (1912), 472.
73. AMADORI. — *Inst. Ven.*, [8], **72** (1913), 907.
74. ETTINGER. — *Z. anorg. Chem.*, **206** (1932), 260.
75. YA KAYAN et KAMISHAN. — *J. applied Chem.*, **5** (1932), 347, d'après *C. A.*, (1932), 15.

76. VON LENGEL. — *Naturwis.*, 20 (1933), 848, d'après *C. A.*, 28 (1934), 2240.
77. DIVERS et SHIMIDZU. — *J. Chem. Soc.*, 47 (1885), 630.
78. RAY et GANGULI. — *J. Chem. Soc.*, 87 (1905), 177.
79. TSENTNESHVER et PICKIELNY. — *Bull. intern. acad. pol. (Classe sci. math.)* (1933), 389, d'après *C. A.*, 28 (1934), 3020.
80. TSENTNESHVER et CHERINSKY. — *Bull. inter. acad. pol. (Classe sci. math.)* (1935), 156, d'après *C. A.*, vol. 30 (1936).
81. SZPER et FISZMANN. — *Z. anorg. Chem.*, 206 (1932), 257.
82. BERTHELOT. — *Ann. de Chimie*, [3], 6 (1875), 147.
83. SWIETOSLASKY. — *Ber. d. chem. Gesells.*, 43 (1910), 1479.
84. DODÉ. — *C. R.*, 203 (1936), 365.
85. HELBERG. — *Ann. de Chimie*, 4 (1925), 121.
86. TOURNEUX. — *Ann. de Chimie*, 11 (1919), 233.
87. ABEGG et PICK. — *Ber.*, 38 (1905), 2571.
88. RAKOWSKY et SLAVINA. — *Transact. Inst. Pure Chem. Reag.*, Moscou (1931), 20.
89. NICKLÈS. — *Annuaire de Milon et Reiset*, (1849), 103.
90. EPPLER. — *Z. Kryst.*, 30 (1898), 134.
91. WINCHELL. — *Elements of optical mineralogy* (1931), Londres.
92. ABEL, SCHMID et SCHAFRANIK. — *Z. physik. Chem. Bodenstein Festband*, (1931), 500.
93. MÜLLER. — *C. R.*, 198 (1934), 1774.
94. RAY et MUKHERJEE. — *Proc. Chem. Soc.*, 26, 173, d'après MARIE, *Recueil de Constantes*, 1.
95. CORNEC. — *Ann. de Chimie*, [X], 12 (1929), 222.
96. CHRÉTIEN. — *Ann. de Chimie*, [X], 12 (1929), 9.
97. WÖRMANN. — *Ann. Phys.*, [4], 18 (1905), 775.
98. MATHEWS et GERMANN. — *J. phys. Chem.*, 15 (1910), 70.
99. SÖRENSEN. — *Z. anorg. chem.*, 7 (1894), 1.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Les méthodes actuelles de l'analyse
spectroscopique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Janvier 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

